

ORGANIC DIODES WITH SWITCHABLE PHOTOSENSITIVITY

Publication number: JP2002502129T

Publication date: 2002-01-22

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: H01L27/146; H01L27/30; H01L31/10; H01L51/05; H04N5/335; H04N9/07; H01L51/30; H01L27/146; H01L27/28; H01L31/10; H01L51/05; H04N5/335; H04N9/07; (IPC1-7): H01L31/10; H01L27/146; H01L51/00; H04N5/335; H04N9/07

- european: H01L51/42B; H01L27/146F; H01L27/30D2; H01L51/42H; Y01N4/00

Application number: JP20000529759T 19990202

Priority number(s): US19980073346P 19980202; WO1999US02247 19990202

Also published as:

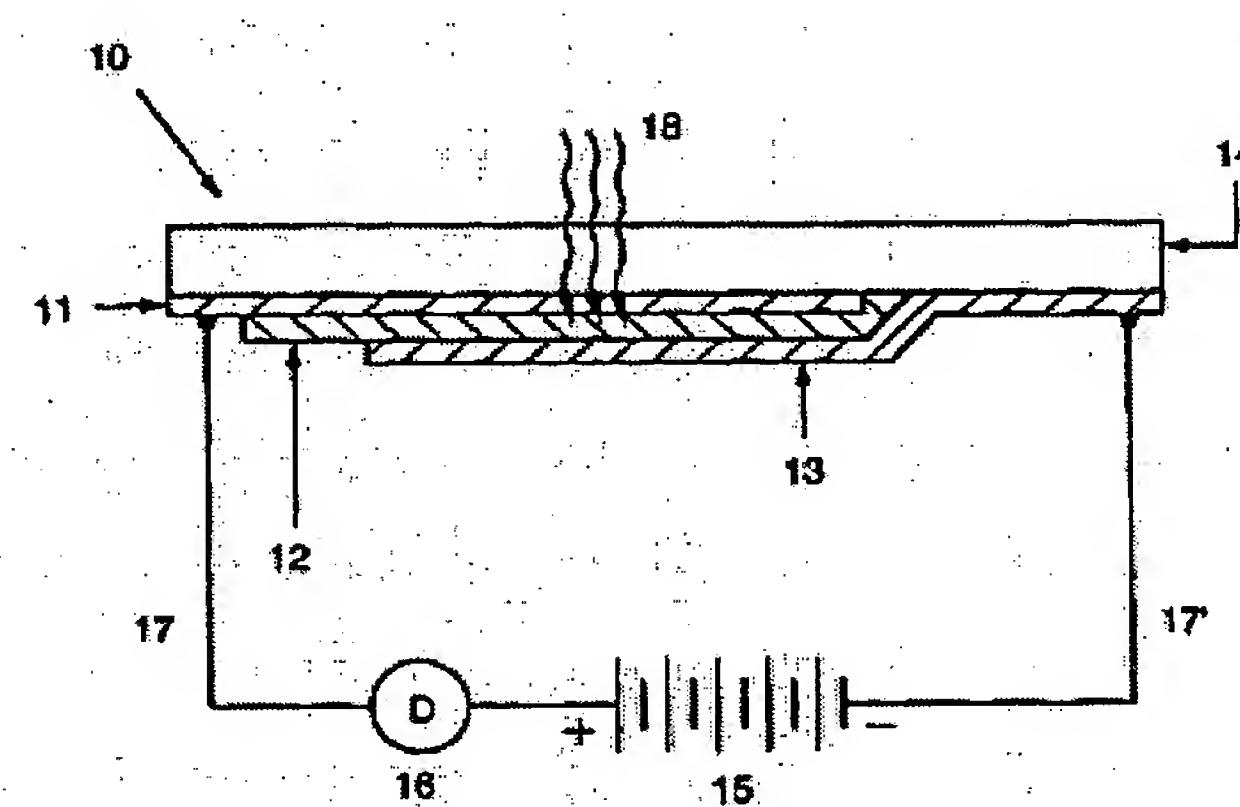
WO9939395 (A1)
EP1055260 (A1)
EP1055260 (A0)
CA2319536 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002502129T

Abstract of corresponding document: **WO9939395**

Organic photodetectors with switchable photosensitivity are achieved using organic photoactive layers in electrode/organic/electrode structures. The photosensitivity can be switched on and off by the biasing voltage across the detectors. The photocurrent can be probed with a read-out circuit in the loop. These photodetectors can be arranged in linear arrays or in two-dimensional matrices that function as high performance, linear or two-dimensional image sensors. These image sensors can achieve full color or selected color detection capability.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-502129

(P2002-502129A)

(43)公表日 平成14年1月22日(2002.1.22)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 L 31/10
27/146
51/00
H 04 N 5/335
9/07

識別記号

F I

H 04 N 5/335
9/07
H 01 L 31/10
27/14
29/28

テーマコード(参考)

U 4 M 1 1 8
A 5 C 0 2 4
A 5 C 0 6 5
C 5 F 0 4 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 88 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-529759(P2000-529759)
(86) (22)出願日 平成11年2月2日(1999.2.2)
(85)翻訳文提出日 平成12年8月2日(2000.8.2)
(86)国際出願番号 PCT/US99/02247
(87)国際公開番号 WO99/39395
(87)国際公開日 平成11年8月5日(1999.8.5)
(31)優先権主張番号 60/073,346
(32)優先日 平成10年2月2日(1998.2.2)
(33)優先権主張国 米国(US)

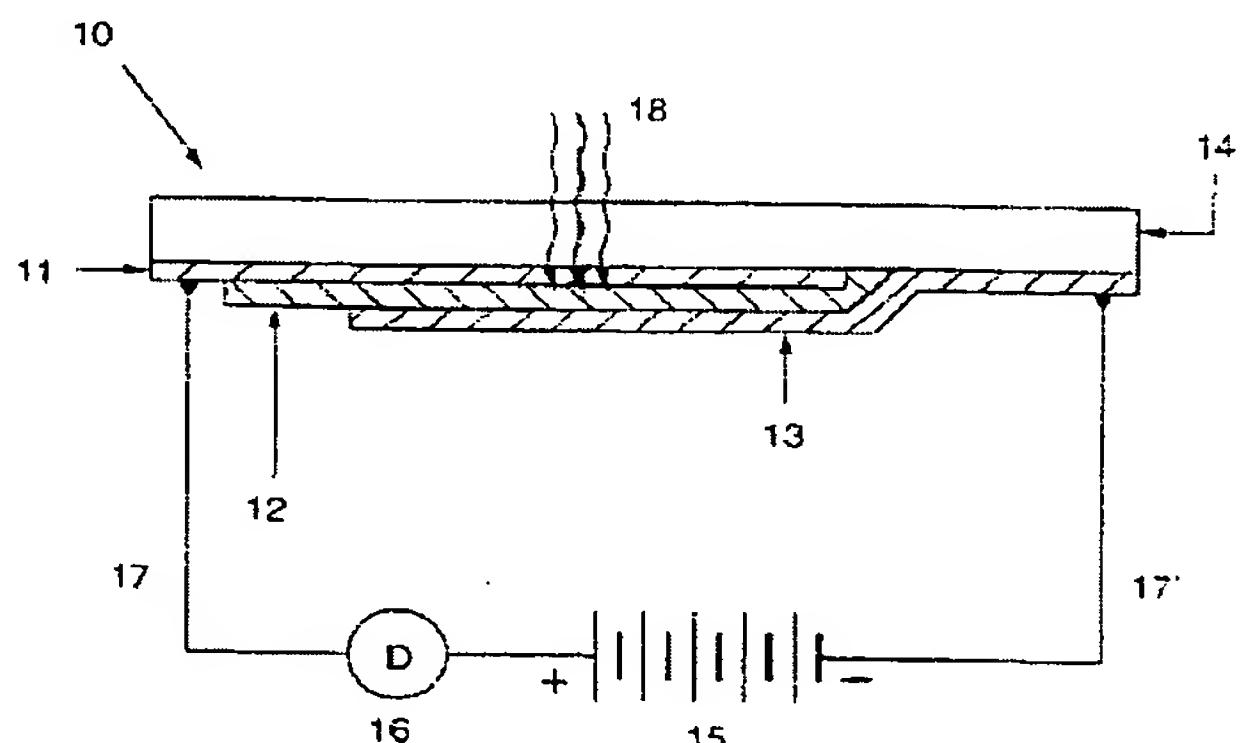
(71)出願人 ユニアクセス コーポレイション
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117,
サンタ バーバラ, コルトナ ドライ
ブ 6780
(72)発明者 ユ ガン
アメリカ合衆国 93111 カリフォルニア
州 サンタ バーバラ カミノ カンバー
ナ 667
(72)発明者 カオ ヨン
アメリカ合衆国 93117 カリフォルニア
州 ゴレータ ポモナ コート 436
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 切替え可能な光電感度を有する有機ダイオード

(57)【要約】

光電感度を切替え可能な有機光検出器は、電極/有機物/電極構造において有機光活性層を用いて達成される。光電感度は、検出器にかかるバイアス電圧によりオンおよびオフを切り替えることができる。光电流は、ループ内の読み出し回路で検出することができる。これらの光検出器は、高性能の、直線状または2次元のイメージセンサとして機能するリニアアレイまたは2次元のマトリクス状に配列することができる。これらのイメージセンサは、フルカラーまたは選択された色を検出する能力を実現することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フォトダイオードおよび可変電圧源を備え、有機光検出器上に衝当する光に応じて光電流を生成することができる切替え式の有機光検出器であって、

前記フォトダイオードが内部電位を有し、前記フォトダイオードが、第1の電極と、

前記第1の電極上に配置される光活性有機層と、

前記光活性有機層上に配置される第2の電極とを備え、

前記電圧源が、前記第1の電極と前記第2の電極との間に切替え用電圧を選択的にかけるのに適合しており、前記切替え用電圧が、予め選択された動作バイアスにおいて $1 \text{ mA}/\text{W}$ より大きい光電感度を付与し、前記内部電位の大きさに実質的に等しいカットオフバイアスにおいて 0 に近い光電感度を付与することを特徴とする切替え式有機光検出器。

【請求項 2】 動作バイアスが動作逆方向バイアスであることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトダイオード検出器。

【請求項 3】 動作バイアスが動作順方向バイアスであることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトダイオード検出器。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の有機フォトダイオード検出器と光電流を検出するための手段とを備える読み出し回路であって、動作バイアスが $1 \sim 15 \text{ V}$ の範囲にあり、前記フォトダイオードのオン状態を表し、前記検出器が前記オン状態において $1 \text{ mA}/\text{W}$ より高い光電感度を有し、かつ、カットオフバイアスが、前記読み出し回路の出力においてゼロ光応答に等価の該フォトダイオードのオフ状態を表すことを特徴とする読み出し回路。

【請求項 5】 該オン状態およびオフ状態が、デジタル式の読み出しを提供することを特徴とする請求項 4 に記載の読み出し回路。

【請求項 6】 請求項 1 に記載の複数のフォトダイオード検出器を備えるフォトダイオードアレイであって、前記検出器が、アレイに配列されたフォトダイオードを有し、前記フォトダイオードのそれぞれが前記アレイの画素として選択的にアドレス指定可能であることを特徴とするフォトダイオードアレイ。

(3)

【請求項 7】 前記アレイが少なくとも 1 行のフォトダイオードと少なくとも 1 列のフォトダイオードとを備え、各行が共通のアノードに結合され、各列が共通のカソードに結合されており、行の各フォトダイオードの第 1 の電極が前記共通アノードに接続され、列の各フォトダイオードの第 2 の電極が前記共通カソードに接続され、前記電圧源が、少なくとも 1 つの共通アノードと少なくとも 1 つの共通カソードとの間に前記切替え用電圧をかけるのに適合しており、これにより前記アレイの少なくとも 1 つの画素を選択的に活性化することを特徴とする請求項 6 に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項 8】 複数の共通アノードと少なくとも 1 つの共通カソードとの間に前記切替え用電圧をかけ、これにより前記アレイの画素からなる少なくとも 1 つの列を選択的に活性化するための手段を備えることを特徴とする請求項 7 に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項 9】 複数の共通カソードと少なくとも 1 つの共通アノードとの間に前記切替え用電圧をかけ、これにより前記アレイの画素からなる少なくとも 1 つの行を選択的に活性化するための手段を備えることを特徴とする請求項 7 に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項 10】 それぞれが内部電位と所定の光電感度範囲とを有する電圧で切替え可能な有機フォトダイオードの走査可能なアレイであって、
支持基板と、

第 1 の方向に沿って前記支持基板上に配置される少なくとも 1 つの直線状電極を備える第 1 の電極層と、

前記直線状電極上に配置される光活性有機層と、

前記第 1 の方向と交差する第 2 の方向に沿って前記光活性層上に配置される複数の直線状電極を備える第 2 の電極層と、

前記第 1 の電極層の少なくとも 1 つの電極と前記第 2 の電極層の少なくとも 1 つの電極との間に切替え用電圧をかけるのに適合した電圧源とを備え、これにより前記切替え用電圧が少なくとも 1 つの選択されたフォトダイオードに、動作逆方向バイアスにおいて $1 \text{ mA}/\text{W}$ より高い光電感度と、前記内部電位の大きさに実質的に等しいカットオフバイアスにおいて 0 に近い光電感度とを与えることを

特徴とする走査可能なアレイ。

【請求項 1 1】 電圧で切替え可能な有機フォトダイオード検出器のアレイに入射する光を選択的に検出する方法であって、前記アレイが行及び列マトリクスに配列された複数のフォトダイオードを備え、各フォトダイオードが内部電位を有し、かつ入射する放射に応じて出力を生成するのに適合しており、各フォトダイオードが第 1 の電極と、前記第 1 の電極上に配置される光活性有機層と、前記光活性層上に配置される第 2 の電極とを備え、行内の各フォトダイオードの前記第 1 の電極が共通アノードに電気的に接続され、列内の各フォトダイオードの前記第 2 の電極が共通カソードに電気的に接続されており、前記方法が、

選択された列のフォトダイオードを、

前記選択された列に結合された前記共通カソードと全ての前記共通アノードとの間に動作バイアス電圧をかける過程であって、前記動作バイアス電圧が、該選択された列の各フォトダイオードに約 $1 \text{ mA}/\text{W}$ の光電感度を与える過程と、

残りのカソードと全てのアノードとの間にカットオフ電圧をかける過程であって、前記カットオフ電圧が、前記内部電位の大きさに等しく、該選択された列以外の全ての列のフォトダイオードに 0 に近い光電感度を与える過程とにより順次活性化する過程と、

該選択された列のフォトダイオードの生成された出力を順次読み出す過程とを備えることを特徴とする方法。

【請求項 1 2】 電圧で切替え可能な有機フォトダイオード検出器のアレイに入射する光を選択的に検出する方法であって、前記アレイが行及び列マトリクスに配列された複数のフォトダイオードを備え、各フォトダイオードが内部電位を有し、かつ入射する放射に応じて出力を生成するのに適合しており、各フォトダイオードが第 1 の電極と、前記第 1 の電極上に配置される光活性有機層と、前記光活性層上に配置される第 2 の電極とを備え、行内の各フォトダイオードの前記第 1 の電極が共通アノードに電気的に接続され、列内の各フォトダイオードの前記第 2 の電極が共通カソードに電気的に接続されており、前記方法が、

選択された行のフォトダイオードを、

前記選択された行に結合された前記共通アノードと全ての共通カソードとの

間に動作バイアス電圧をかける過程であって、前記動作バイアス電圧が、該選択された行の各フォトダイオードに $1 \text{ mA}/\text{W}$ より高い光電感度を与える過程と、

残りのアノードと全てのカソードとの間にカットオフ電圧をかける過程であって、前記カットオフ電圧が、前記内部電位の大きさに等しく、選択された行以外の全ての行のフォトダイオードに 0 に近い光電感度を与える過程とにより順次活性化する過程と、

該選択された行のフォトダイオードの生成された出力を順次読み出す過程とを備えることを特徴とする方法。

【請求項 1 3】 フォトダイオードと電圧源とを備える有機フォトダイオード検出器であって、前記フォトダイオードが内部電位と、入射する放射に応じた所定の光電感度範囲とを有し、前記フォトダイオードが、

第 1 の電極と、

前記第 1 の電極上に配置される光活性有機層と、

前記光活性有機層上に配置される第 2 の電極とを備え、

前記電圧源が、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に動作バイアス用電圧をかけるのに適合しており、前記バイアス用電圧が、前記指定の光電感度範囲を変化するように動作することを特徴とする有機フォトダイオード検出器。

【請求項 1 4】 前記フォトダイオードの光電感度が前記電圧源の動作バイアスにおいて $1 \text{ mA}/\text{W}$ より高く、前記内部電位の大きさに実質的に等しいカットオフバイアスにおいて 0 に近いレベルであり、前記電圧源が前記動作バイアスと前記カットオフバイアスとの間で切替え可能であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項 1 5】 第 1 の電極が配置される支持基板をさらに備える請求項 1 3 に記載の有機フォトダイオード検出器であって、前記支持基板および前記第 1 の電極が、入射する放射に対して実質的に透明であることを特徴とする有機フォトダイオード検出器。

【請求項 1 6】 前記光活性有機層が半導体共役ポリマーから構成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項 1 7】 前記半導体共役ポリマーが、

ポリ（フェニレンビニレン）およびその誘導体、
ポリチオフェンおよびその誘導体、
ポリ（チオフェンビニレン）およびその誘導体、
ポリアセチレンおよびその誘導体、
ポリイソチアナフェンおよびその誘導体、
ポリピロールおよびその誘導体、
ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）およびその誘導体、
ポリ（p-フェニレン）およびその誘導体、
ポリフルオレンおよびその誘導体、
ポリカルバゾールおよびその誘導体、
ポリ（1, 6-ヘプタジイン）およびその誘導体、
ポリキノレンおよびその誘導体、並びに
ポリアニリンおよびその誘導体から選択されることを特徴とする請求項16に
記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項18】 前記半導体共役ポリマーが、ドナー／アクセプタポリブレンドのドナーであり、前記アクセプタがポリ（シアノフェニレンビニレン）、C60を含めたフラーレン分子およびその機能性誘導体、PCBMおよびPCBCRから選択されることを特徴とする請求項16に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項19】 前記半導体共役ポリマーが、ドナー／アクセプタポリブレンドのドナーであり、前記アクセプタが有機光受容体分子または電子輸送分子から選択されることを特徴とする請求項16に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項20】 前記光活性有機層が、ポリマー／ポリマーポリブレンド、
ポリマー／（有機分子）ポリブレンド、並びに、
アントラセンおよびその誘導体、
テトラセンおよびその誘導体、
フタロシアニンおよびその誘導体、
ピナシアノールおよびその誘導体、

フラーレンC₆₀およびその誘導体、
 チオフェンおよびその誘導体、
 フェニレンおよびその誘導体、
 オキサジアゾールおよびその誘導体、
 PBDおよびその誘導体、
 Al₃および他の金属キレート (M-L₃) タイプの有機金属分子、
 6T/C₆₀およびその誘導体を含むブレンド、
 6T/ピナシアノールおよびその誘導体を含むブレンド、
 フタロシアニン/オークロラニルおよびその誘導体を含むブレンド、
 アントラセン/C₆₀およびその誘導体を含むブレンド、および
 アントラセン/オークロラニルおよびその誘導体を含むブレンドから選択され
 る有機分子、有機金属分子、オリゴマーまたは分子ブレンドから選択される材料
 を含むことを特徴とする請求項13に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項21】 前記光活性有機層が、半導体ヘテロ接合構造であって、そ
 こに配置された少なくとも1組のドナーおよびアクセプタ領域を有する構造に配
 列されることを特徴とする請求項13に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項22】 前記光活性有機層が、光学的に不活性の有機添加剤および
 /または光学的に不活性の無機ナノ粒子を含むことを特徴とする請求項13に記
 載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項23】 前記第1および第2の電極の少なくとも1つが導電性ポリ
 マーを含むことを特徴とする請求項13に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項24】 入射する放射の透過を所定の波長範囲に制限するのに適合
 した光学フィルタ層をさらに備えることを特徴とする請求項13に記載の有機フ
 ォトダイオード検出器。

【請求項25】 所定の波長範囲が、人間の眼のスペクトル応答に従うスペ
 クトル応答を可能にするように選択されることを特徴とする請求項24に記載の
 有機フォトダイオード検出器。

【請求項26】 請求項13のフォトダイオード検出器を複数個備えたフォ
 トダイオードアレイであって、前記検出器がその上にアレイに配列されたフォト

ダイオードを有し、前記フォトダイオードの各々が前記アレイの画素として選択的にアドレス指定可能であり、その前記画素が赤色領域の放射を検出するための画素と、緑色領域の放射を検出するための画素と、青色領域の放射を検出するための画素とを含むことを特徴とするフォトダイオードアレイ。

【請求項 27】 シンチレーション上層をさらに備え、前記シンチレーション上層が高エネルギーのイオン化された粒子の入射に応じて光子を放射し、前記光子が該有機光検出器により検出されることを特徴とする請求項 13 に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項 28】 前記イオン化された粒子が、高エネルギー光子、電子、X 線の特徴を有するもの、 β 粒子および γ 放射から選択されることを特徴とする請求項 27 に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項 29】 高エネルギーのイオン化された粒子の入射に応じて可動性の電子およびホールを生成する有機検知層をさらに備えることを特徴とする請求項 13 に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項 30】 支持基板が、絶縁または半導体材料から作成され、集積された駆動回路および読み出し回路を組み込まれることを特徴とする請求項 10 に記載の走査可能なアレイ。

【請求項 31】 集積された駆動回路が列または行選択回路を備えることを特徴とする請求項 30 に記載の走査可能なアレイ。

【請求項 32】 読出し回路が電流積分器または電流-電圧変換器を備えることを特徴とする請求項 30 に記載の走査可能なアレイ。

【請求項 33】 画素間の空間に黒色マトリクスのコーティングをさらに備えることを特徴とする請求項 7 に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項 34】 共振波長において選択的に応答するマイクロキャビティ光学エタロンデバイスを形成するために配置される光学ミラーをさらに備えることを特徴とする請求項 13 に記載の有機光検出器。

【請求項 35】 共振波長において選択的に応答するマイクロキャビティデバイス（光学エタロン）を形成するために外側に配置される 2 つの光学ミラーをさらに備えることを特徴とする請求項 13 に記載の有機光検出器。

(9)

【請求項 3 6】 電極と該光活性有機層との間にバッファ層が挿入されるこ
とを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機光検出器。

【請求項 3 7】 切替え用電圧が、光電感度の不均一性が外部バイアスで補
償されうるよう画素内で変化することを特徴とする請求項 7 に記載の有機光検
出器アレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連特許出願の相互参照)

本出願は1998年2月2日提出の米国仮出願第60/073, 346号の利益を請求するものであり、その出願はここで参照してその全体を本明細書の一部となす。

【0002】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、有機ポリマーベースのフォトダイオードに関し、さらに1次元または2次元イメージセンサにおけるこれらの使用法に関する。より好ましい実施形態では、本発明は、電圧を切替え可能であり、受動的にアドレス指定可能な列一行(x-y)マトリクスの形態のイメージセンサ〔該x-yアドレス指定可能な有機イメージセンサ(イメージアレイ)がフルカラーまたは選択された色の検知能力を有する。〕として、またはリニアフォトダイオードアレイとして配列される有機ポリマーベースのフォトダイオードに関する。

【0003】

(現況技術)

イメージアレイ光検出器の開発は、固体デバイスの業界において比較的長い歴史がある。イメージング技術への初期のアプローチは、固体状態の材料の熱作用に基づくデバイスを含んでいた。その後、無機半導体からなるフォトダイオードおよび電荷結合素子(「CCD」)による高感度イメージアレイおよびマトリクスが続いた。これらのアレイは、画像を走査する簡単な直線状(すなわち「一次元」)のアレイか、またはこれらは画像のような2次元のアレイとすることができる。

【0004】

シリコンのような無機半導体で作成されるフォトダイオードは、ある種の高量子効率の光電性デバイスの代表である。そのフォトダイオードは、ここ数十年、可視光検出の応用において幅広く用いられている。しかしながらそのフォトダイ

オードは平坦な電流-電圧応答を示すことを特徴としており、高画素密度の、x-yマトリクスのアドレス指定可能な受動イメージセンサを作製する際にこれらを用いることを困難にしている。「x-y」マトリクスは、第1の電極の組と、その電極に垂直な第2の電極の組とを有する2次元のアレイである。抵抗、ダイオードまたは液晶セルのような受動デバイスが、交差部分において画素素子 (pixel element) として用いられる場合、トランジスタのような能動素子を用いて、各画素に対するオン動作を制御する「能動」マトリクス ("active" matrix) とは対照的に、そのマトリクスは、しばしば、「受動」マトリクス ("passive" matrix) と呼ばれる。

【0005】

2次元の受動マトリクスにおいて列電極および行電極から個々の画素を有效地にアドレス指定するためには、画素素子は強い非線形電流-電圧（「I-V」）特性または閾値電圧でのI-V依存性を示さなければならない。この要件は、発光ダイオードまたは液晶セルを用いてアドレス指定可能な受動x-yディスプレイを構築するための土台となる。しかしながら、無機フォトダイオードの光応答が逆方向バイアス時には電圧に依存しないため、無機半導体結晶で作成されるフォトダイオードを高画素密度の受動イメージセンサに用いるのは実用的ではなく、画素間のクロストークが大きくなりすぎる。クロストークを避けるために、無機フォトダイオードで作成された既存の2次元フォトダイオードアレイは、個々に各画素を結線し、労力がかかり、かつコストのかかる手順を用いて作製されなければならない。そのように個々に接続する場合、出入力リード線の数は、画素の数に比例する。それゆえ市販の2次元フォトダイオードアレイの画素数は、製造時およびボード間の接続を行う際の難しさのため $16 \times 16 = 256$ 以下に制限される。代表的な市販のフォトダイオードアレイには、Siemens KOM 2108 5×5 フォトダイオードアレイおよびHamamatsu S3805 16×16 Si フォトダイオードアレイが含まれる。

【0006】

電荷結合素子（「CCD」）の開発は、高画素密度の2次元イメージセンサへの追加のアプローチを提供する。CCDアレイは集積デバイスである。CCDア

レイはx-yアドレス指定可能マトリクスアレイとは異なる。CCDの動作原理は、画素間で電荷が直列に移動されることが必要となる。これらの画素間での移動は繰返し発生し、その結果やがて電荷は、読み出しのためのアレイの端部まで移動するようになる。これらのデバイスは超大規模集積回路（「SILICON」）技術を用いており、これらの作製時に非常に高いレベルの完成度を必要とする。これによりCCDアレイのコストが割高になり（0.75"～1"サイズのCCDの場合に約10³～10⁴ドル）、市販のCCD製品はサブインチの寸法に制限される。

【0007】

ガラスまたは石英基板上の薄膜トランジスタ（「TFT」）技術は、本来液晶ディスプレイへの要求から開発されたものであり、大型のx-yアドレス指定可能イメージセンサを作製するための能動マトリクス基板を提供することができる。a-Si TFTパネル上にアモルファスシリコン（a-Si）p-i-nフォトセルで作成される大型のフルカラーイメージセンサが最近実際に示された〔R. A. Street, J. Wu, R. Weissfield, S. E. Nelson and P. Nylen, Spring Meeting of Materials Research Society, 'San Francisco, April 17-21 (1995) ; J. Yorkston et al., Mat. Res. Soc. Sym. Proc. 116, 258 (1992) ; R. A. Street, Bulletin of Materials Research Society 11 (17), 20 (1992) ; L. E. Antonuk and R. A. Street, 米国特許第5, 262, 649号 (1993) ; R. A. Street, 米国特許第5, 164, 809号 (1992)〕。それとは別に、サブミクロンの分解能を提供するCMOS技術が開発された後、CMOS技術に基づいてシリコンウェハ上に小型の能動画素フォトセンサを作製する同様の努力が再び活発になってきている〔最近の進歩をレビューする場合には以下の文献を参照されたい。Eric J. Lerner, Laser Focus World 32 (12) 54, 1996〕。このCMOS技術は、フォトセルをドライバおよびタイミング回路とともに集積化でき、

これによって1チップ形のイメージカメラが実現されうる。

【0008】

CCD、a-Si TFTおよび能動画素CMOSイメージセンサは、固体イメージセンサ用の既存または新規の技術を表している。しかしながらこれらの複雑なデバイスを作製することに関連してプロセスのコストが割高になるために、その応用例は厳しく制限されている。さらに、作製プロセスにおいてSLIC技術を利用することは、そのCCDおよび能動画素CMOSセンサを、サブインチ大のデバイス寸法に制限する。

【0009】

有機半導体で作成されるフォトダイオードは、有利なプロセスを見込むことができる新しい種類のフォトセンサを表す。有機分子および共役ポリマーを用いるフォトダイオードを製造することに関しては、1980年代に初期の報告があったが、観測された光応答は比較的小さかった〔有機フォトダイオードに関する初期の研究をレビューする場合には以下の文献を参照されたい。G. A. Chamberlain, Solar Cells 8, 47 (1983)〕。1990年代には、活性材料として共役ポリマーを用いる進展が見られた。例えばポリ(フェニレンビニレン)、PPVおよびその誘導体の光応答に関する以下の報告を参照されたい: S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, Synth. Metals 54, 427 (1993); H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenekhe, M. Stolka, Synth. Metals 64, 265 (1994); G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1540 (1994); R. N. Marks, J. J. M. Hall, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, J. Phys.: Condens. Matter 6, 1379 (1994); R. H. Friend, A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, R. N. Marks, 米国特許第5,523,555号(1996)。

【0010】

有機半導体の光電感度は、励起状態の電荷移動により、例えばC₆₀またはその誘導体のようなアクセプタで半導体ポリマーを増感することにより高めることができる。 [N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, 米国特許第5, 331, 183号 (July 19, 1994) ; N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, 米国特許第5, 454, 880号 (Oct 3, 1995) ; N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science* 258, 1474 (1992) ; L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B* 47, 13835 (1993) ; N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, *Intern. J. Mod. Phys. B* 8, 237 (1994)]。光誘導による電荷移動は初期時点の再結合を防ぎ、電荷の分離を安定化させ、それにより後に回収するためのキャリアの量子効率を高める [B. Kraabel, C. H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* 213, 389 (1993) ; B. Kraabel, D. McBranch, N. S. Sariciftci, D. Moses and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 50, 18543 (1994) ; C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B* 48, 15425 (1993)]。フォトダイオードにおいて光電性材料として電荷移動ブレンドを用いることにより、0. 2~0. 3 A/Wの外部光電感度および50~80% el/phの外部量子効率を、430 nmで低逆方向バイアス電圧において達成している [G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science* 270, 1789 (1995) ; G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 78, 4510 (1995) ; J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Fri

eld, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Nature* 376, 498 (1995)]。同じ波長において、UV-増強型 (UV-enhanced) シリコンフォトダイオードの光電感度は、バイアス電圧に依存せず、約 0.2 A/ワットである [S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley New York, 1981) Part 5]。このように、ポリマー電荷移動ブレンドで作成された薄膜フォトダイオードの光電感度は、無機半導体結晶で作成されたフォトダイオードの光電感度と一致する。その高い光電感度に加えて、これらの有機フォトダイオードは広いダイナミックレンジを示し、比較的平坦な光電感度が 100 mW/cm² から下は nW/cm² まで、すなわち 8 桁以上の大きさに渡って報告されている [G. Yu, H. Pakbaz and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 64, 3422 (1994); G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science* 270, 1789 (1995); G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 78, 4510 (1995)]。ポリマー光検出器は室温で動作させることができ、光電感度は動作温度に対して比較的鈍感であり、室温から 80 K までで 2 倍までしか降下しない [G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 64, 3422 (1994)]。

【0011】

ポリマー発光デバイスの場合のように [G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature* 357, 477 (1992); A. J. Heeger and J. Long, *Optics & Photonics News*, Aug. 1996, p. 24]、高感度のポリマー光検出器は、室温において溶液から加工することにより大きな面積で作製できる。これらは特殊な形状に（例えば光学的構成要素または光学系と接続するために半球体に）作成することができ、またはこれらは可撓性もしくは折り畳み可能な形状に作成することもできる。また、その加工の利点により、光ファイバに直接フォト

(16)

センサを作製することもできる。同様に、ポリマーフォトダイオードは、シリコンウェハ上の集積回路のように、光学デバイスまたは電子デバイスとハイブリッド化することもできる。この独特な特徴により、多くの新規の応用例に対して特別なポリマーフォトダイオードを作成することができる。

【0012】

(発明の概要)

我々のグループにおける最近の進歩は、有機フォトダイオードの光電感度が逆方向バイアスをかけることにより高められることを示している。さらに逆方向バイアス電圧とともに光電感度は上昇し、その上昇は入射光の強度に関係がないことがわかった [G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1540 (1994); A. J. Heeger and G. Yu, 米国特許第5, 504, 323号 (1996)]。この研究は、20% el/phより大きい量子効率に対応して、10V逆方向バイアス (430 nm)において、ITO/MEH-PPV/Ca薄膜デバイスのような、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン) (「MEH-PPV」) をベースとする薄膜デバイスで、約90mA/Wattの光電感度を示した。ポリ(3-オクチルチオフェン)で作製されたフォトダイオードでは、-15Vバイアスにおいて、可視スペクトル領域の大部分に渡って 0.3 A/Watt以上の光電感度が観測された [G. Yu, H. Pakbaz and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 64, 3422 (1994)]。

【0013】

現在、この可変の光電感度は、オン-オフ電圧で切替え可能なフォトセンサを可能にすることがわかっている。逆方向バイアス時、典型的には 2 ~ 15V の範囲において、フォトダイオードは、30 ~ 300mA/Wの光電感度でオンに切り替えられる。内部の (内部 (build-in)) 電位に近い電圧での光電感度は数桁低い大きさ、すなわちデジタル読出し回路の出力において 0 に等価である。このように、この 0 に近い状態を、フォトダイオードのオフ状態と定義することができる。

(17)

【0014】

これらの電圧で切替え可能な有機フォトダイオードは、受動ダイオードアレイにおいて個々の画素として機能することができる。これらのアレイは、行（列）電極を介して接続されるアノードと、列（行）電極を介して接続されるカソードとを有するx-yアドレス指定可能アレイの形を取ることができる。全ての画素を選択することができ、各画素における情報（入射光の強度）はクロストークなしに読み出すことができる。別法では、電圧で切替え可能な有機フォトダイオードは直線状に配列することができる。

【0015】

これらのアレイは、可溶性の半導体共役ポリマー（および／またはその前駆ポリマー）から有機ダイオード構造を作製することに関連する加工上の利点を利用することができる。これらの材料の層は溶液からキャスティングされ、所望の形状を有する基板上に大きな活性領域を作製することができる。またこれにより活性領域を可撓性の形状にすることができる。これらの光活性材料は、フォトリソグラフィ、マイクロコンタクトプリントティング、シャドーマスク等により光学的に一様な基板上にパターニングすることができる。可視領域のスペクトルでの好ましい実施形態では、基板は $\lambda < 400\text{ nm}$ で不透明であり、この結果、画素は紫外線放射に対して反応しない。

【0016】

これらの切替え式フォトダイオードに用いられる光活性層は有機材料から作成される。これらは多数の形態を取る。これらは共役半導体ポリマーまたはポリマー・ブレンドでありうる。ポリマードナーを有するドナー・アクセプタブレンドでは、アクセプタはポリマー、巨大分子、オリゴマーまたは小分子（モノマー）でありうる。この他には、分子ドナー／ポリマーアクセプタも良好に動作する。多くの場合に、より高い分子量の成分は機械的な強度をもたらし、相変化を防ぐ。また、ドナー・アクセプタブレンドは、小分子ドナー及び当分野でよく知られたアクセプタで作成することもできる。分子及びオリゴマードナーの例には、アントラセンおよびその誘導体、ピナシアノールおよびその誘導体、チオフェンオリゴマー（例えば6量体チオフェン（sexithiophene）、6T、およびオクチルチ

オフェン (octylthiophene) 、 8 Tなど) およびその誘導体等、フェニルオリゴマー (6量体フェニル (sexiphenyl) またはオクチルフェニル (octylphenyl) など) 等が含まれる。分子アクセプタの例には、フラーレン (C₆₀およびその機能性誘導体など) 、 A1q₃タイプの有機金属分子等が含まれる。さらに、ドナー／アクセプタヘテロ接合または量子井戸配置において多層の有機半導体材料を使用することができる。

【0017】

本発明によって可能な有機イメージセンサは、単色または多色検出能力を有することができる。これらのイメージセンサでは、色 (光波長) の選択は、適当なカラーフィルタパネルを上記の有機イメージセンサおよびイメージセンサアレイと組み合わせることにより達成されうる。所望であれば、カラーフィルタパネルは、イメージセンサが載置される基板として機能することができる。また有機イメージセンサの検出波長は、本発明の実施例において例示されるような共振空洞デバイス構造を用いることにより選択することもできる。特定の波長を選択することができる有機イメージセンサアレイは、分光器の応用例 (例えばフラットパネルスペクトロメータ) のために用いることができる。

【0018】

さらに本発明の実施形態は、フルカラー検出能力を有する有機イメージセンサを提供する。これらの有機イメージセンサでは、フィルタパネルは、フォトダイオードアレイの全体的な構成に対応してパターニングされる赤色、緑色および青色フィルタから作成される。パターニングされたフィルタのパネルおよびパターニングされたフォトダイオードアレイは、カラーイメージセンサが形成されるよう結合 (および調整) される。パターニングされたカラーフィルタパネルは、イメージセンサの基板として直接用いることができる。

【0019】

フルカラーの検出は、赤色、緑色および青色がそれぞれ500 nm、600 nmおよび700 nmのスペクトル応答カットオフを有するこれら3つのフォトダイオードにより検出される場合にも達成することもできる。読み出し回路の微分演算により、赤色 (600～700 nm) 、緑色 (500～600 nm) および青

色 (400 ~ 500 nm) 信号が抽出される。

【0020】

(発明の詳細な説明)

本発明は電圧で切替え可能な光電感度を有する高感度フォトダイオードを提供する。その光電感度は、選択された電圧をかけることによりオンおよびオフ切替え可能であり、それによりそのような電圧で切替え可能なフォトダイオードのアレイ内の画素間のクロストークを許容可能なレベルにまで低減することができる。これらの切替え式フォトセンサにより、列一行 (x - y) のアドレスを指定可能な1次元または2次元 (2D) いずれかの受動イメージセンサを作製できるようになる。電圧で切替え可能な光検出器は、金属-半導体-金属 (M-S-M) 薄膜構造で構築され、その構造においては、半導体ポリマーまたはポリマーブレンドの膜のような有機膜が、光活性材料として用いられている。可視光および紫外線における選択色または多色検出は、イメージセンサを光学フィルタに結合することにより達成することができる。赤色、緑色および青色 (RGB) ならびにフルカラーイメージセンサ用の作製プロセスは、x - y アドレス指定可能なポリマーダイオードアレイまたはリニアアレイをRGBカラーフィルタパネルに結合することにより、あるいは光学的に均一な基板上にそれぞれ500 nm、600 nmおよび700 nmにおいて光応答のカットオフを有するフォトダイオードを作製することにより、あるいは赤色、緑色および青色領域において規定されたスペクトル応答を有するマイクロキャビティ構造でフォトダイオードを作製することにより記述される。

【0021】

電圧で切替え可能なフォトダイオードは、2Dイメージセンサを可能にする。列一行マトリクスにおいてそのようなフォトダイオードを検出素子 (sensing element) として用いて、クロストークなく動作する2D x - y アドレス指定可能な受動イメージセンサを構築することができる。光電感度が電圧に大きく依存するため、2Dフォトダイオードマトリクス内の画素の列は、選択され、相応のバイアス電圧でオンさせることができ、他の行上の画素の残りの部分は入射光に反応しないままにできる。この種の動作を用いて、物理的なM行N列の2Dマトリ

クスは、それぞれM個の素子を有するN個の独立したリニアダイオードアレイに低減される。前記の独立したリニアダイオードアレイでは、異なる列上のデバイス間の抵抗が有限であることに起因するクロストークがない。そのような2D受動フォトダイオードアレイを用いて、マトリクスの各列を介してパルス列を走査することにより画像を読み出すことができる。コンタクト電極の数が、個々に接続される場合のN×Mに比べて、x-yアドレス指定可能なマトリクス内のN+Mに減るため、大型で高画素密度の2Dイメージアレイが実用可能になる（LCD技術で作成された高画素密度表示アレイに匹敵する）。例えば1000×1000の画素アレイでは、本発明は、必要な電極の数を500倍まで低減する。こうしてポリマーイメージセンサマトリクスは、室温での製造プロセスを用いる、大型、低成本、高画素密度の2D画像検知用アレイを作製するための独特的アプローチを提供する。

【0022】

x-yアドレス指定可能な2D受動フォトダイオードマトリクスにおいて検出素子として用いられることに加えて、この電圧で切替え可能な有機フォトセンサは、リニアフォトダイオードアレイを構築するために用いることもできる。本発明において開示される例に示されるように、 $I_{ph}(V_{on}) / I_{ph}(V_{off})$ の比は、数mW/cm²の光励起下で 3×10^7 を越えるようにすることができる。 $I_{ph}(V_{on}) / I_{dark}(V_{on})$ 比を大きくする ($> 1.3 \times 10^5$) ことにより、12ビットより大きいグレースケール解像度（12ビットは4096グレーベルを有する）でイメージデータを収集できるようになる。これらの材料で作成されるリニアフォトダイオードアレイは、高画質（18ビット以上）、フルページカラーデジタルイメージスキャナのために用いることができる。能動（active）イメージセンサとは対照的に、これらのアレイを駆動するためにアナログスイッチは必要とされない。画素を選択するためにデジタルシフトレジスタあるいはBCDデコーダを用いることができる。

【0023】

リニアフォトダイオードアレイのデバイス構造が図19に示される。透明ガラスあるいはPET膜を基板として用いることができる。また、シリコンウェハの

ような不透明な材料を基板材料として用いることもできる。この場合には、図19Bに示されるように光は自由表面側に入射する。有機P E T膜を基板として用いる場合、リニアダイオードアレイは、可撓性の形状に作成することができる。また、これらのダイオードアレイに対して、曲面を有する光学デバイスを基板として用いることもできる。すなわち、リニアダイオードアレイは、所望の光学的配列で、かつ所望の光学的波面を有する他の光学デバイスと結合され、一体化されうる。

【0024】

リニアフォトダイオードアレイは1行n列、または1列n行を有する図3に示される配置と類似の配置に作成することができる。2つの典型的なデバイス構造の断面図が図19に示される。基板は透明であっても、不透明であってもよい。好ましい配置（図19A）では、リニアフォトダイオードアレイ（210）は、パターニングされたITO（211）または他の透明な電極材料（例えば導電性ポリマー電極、金属薄膜、金属／導電性ポリマー二層電極、誘電体膜／ITOまたは金属膜／誘電体膜二層電極）を用いて透明ガラス基板（214）上に作製することができる。ITOパターニングのプロセスは既存の技術分野でよく知られており、LCD技術に幅広く用いられている。有機層（212）の堆積は、スピンキャスティング、ドロップキャスティング、プリンティング、電気化学合成または蒸着（vapor deposition）により行うことができる。細い棒状の形態の背面電極（213）は、簡単なシャドーマスクを用いて真空中で堆積されるか、またはフォトリソグラフィを用いてパターニングされうる。大部分の応用例（特に大型の画素の場合）には、検出材料をパターニングする必要はない。この検出アレイは、駆動回路とともにプリント回路（PC）ボード上に搭載することができる。いくつかの現存の接続技術（例えばカード端コネクタ、ゼブラコネクタ、ボンディングテープ、ワイヤボンディング、はんだ付け連結器等）を、ボード間接続のために用いることができる。また駆動回路は同じ基板上に（センサアレイの周囲に）配置することもできる。これは特に、高画素密度（例えば>80画素／インチ）のアレイにおいて好ましい。これらの場合には、ICチップをガラス基板に接着することができ、はんだ付け、一次元導電性エポキシまたは他の既存の接続

技術を用いて電気的接続を行うことができる。

【0025】

ここで実施例に示されるように、ポリマーイメージセンサのスペクトル応答は、比較的平坦な応答で全可視スペクトル領域をカバーすることができる。また可視スペクトルの一部をバンドパス光学フィルタまたはローパス光学フィルタで選択することもできる。可視光および近紫外線での多色検出は、イメージセンサをカラーフィルタパネルと結合することにより達成されうる。フルカラーイメージセンサのための作製プロセスは、x-yアドレス指定可能なポリマーダイオードマトリクスおよびRGB（赤、緑、青）カラーフィルタパネルを用いて記述される。同様の作製プロセスをリニアフォトダイオードアレイを作製するために用いることができる。

【0026】

定義およびデバイス構造

好ましい実施形態の記載及び請求の範囲において、いくつかの定義された用語を参照するであろう。一群の用語は、電圧で切替え可能なフォトダイオードの構造に関わる。電圧で切替え可能なフォトダイオードの断面図が図1に示される。電圧で切替え可能なフォトダイオード10は、金属-半導体-金属（M-S-M）薄膜デバイスの配置を用いて構築される。詳細にはデバイス10は以下のものを含む。

【0027】

共役ポリマー、ポリマーブレンド、ポリマー／分子ポリブレンド、有機分子の層または分子ブレンドのような有機半導体材料、または、上記材料を組み合わせた多層構造から構成される「光活性層」（層12）、

光活性層からそれぞれ電子およびホールを抽出するためには、トトダイオードのアノードおよびカソードとして機能する2つの「コンタクト電極」（層11および13）。電極の一方（図1の層11）は、注目のスペクトル領域において透明または半透明であり、入射光18を活性層（12）に吸収されるようにする。

【0028】

「アノード」電極は、「カソード」材料よりも高い仕事関数を有する導電性材料として定義される。

【0029】

活性層12および光源18（または18'）と電極11および13のこの同じ関係は、図1、図2、図3、図4および図5にそれぞれ示されるデバイス10、20、30、40および50にも見出される。

【0030】

図1および図2に示されるように、電極11および13は、それぞれライン17および17'を介してバイアス電圧源15に接続される。検出器16（電流計または読み出しデバイスを表す）は、光18に応じてフォトダイオード内に生成される光応答を測定するために、この回路に直列に接続される。この同じ回路は、図1～図5に示されるデバイス（10、20、30、40および50）の全てに用いられる。

【0031】

またそのデバイスは、図1～図5に示されるように、オプションの基板または支持体14を備えていてもよい。これは、ダイオードおよび/またはダイオードのマトリクスアレイを頑強にするように設計された、硬質または可撓性の固体の層である。光が基板側から入射する場合、その基板は注目のスペクトル領域において透明または半透明でなければならない。ガラス、ポリマーシートまたは可撓性プラスチック膜が一般に用いられる基板である。ワイドバンド半導体ウエハ（例えばSiC、SiN）であって、その光学ギャップ未満で透明であるものも、いくつかの応用例に用いることができる。これらの場合には、薄いドープド領域も、コンタクト電極11として機能することができる。

【0032】

図2に示される反転形状のデバイスも応用例において有用である。この配置では、光18は「背面」電極側から入射し、光学的に不透明な材料を基板材料として用いることができる。例えば、基板14として無機半導体ウエハ（例えばシリコン）を用いることにより、かつその半導体を「導電性」のレベル（以下で定義される）までドープすることにより、そのウエハは、基板14および電極11の

両方として機能することができる。反転構造は、（集積回路技術を用いて）無機半導体基板上に直接構築された駆動／読み出し回路とフォトセンサを一体化することに関する利点をもたらす。

【0033】

入射光 18（あるいは 18'）は一般に、可視領域の波長（400～700 nm）、紫外光領域の波長（200～400 nm）、真空紫外光領域の波長（<200 nm）および赤外光領域の波長（700～2000 nm）を含むように定義される。

【0034】

いくつかの層は「透明」または「半透明」と呼ばれる。これら用語は、材料に入射する光の実質的な部分を透過する材料の特性を示すために用いられる。用語「透明」は、50%より大きい透過率を有する基板を記載するために用いられ、用語「半透明」は50%から5%の透過率を有する基板を記述するために用いられる。

【0035】

「導電性」層または材料は、典型的には 0.1 S/cm より大きい導電率を有する。半導体材料 10^{-14} から 10^{-1} S/cm の導電率を有する。

【0036】

「正」（または「負」）のバイアスは、より高い電位がアノード電極（カソード電極）にかかる場合のことをいう。より高い光電感度を得るためにかけられる逆方向バイアス電圧の場合のように、負の電圧のことを指す場合には、その相対値が絶対値に換算して述べられるであろう。すなわち例えば -10 V （逆）バイアスは -5 V （逆）バイアスより大きい。

【0037】

x-y アドレス指定可能な受動フォトダイオードマトリクス（2Dイメージセンサ 30）の構造が図 3 に示される。x-y アドレス指定可能なフォトダイオードマトリクスで作成されるフルカラーイメージセンサ 40 の構造が図 4 に示される。これらのデバイスでは、アノードおよびカソード電極 11'、13' は典型的には互いに垂直をなす行および列にパターニングされる。光活性層 13 のパタ

ーニングは、隣接する電極間に十分な空間を有する画素に対しては必要がない。行電極および列電極の各交差部は、図1または図2に示される構造と類似のデバイス構造を有する光電性素子（画素）を規定する。行電極および列電極11'、13'の幅が各画素の活性領域を規定する。

【0038】

カラーフィルタ19のマトリクス（カラーフィルタの各画素は赤色、緑色および青色フィルタ19'で構成される）は、フォトダイオードパネルと結合される。カラーLCDディスプレイに用いられるフィルタと類似のカラーフィルタの分離シート〔レビューのためには以下の文献を参照されたい：M. Tani and T. Sugiura, Proceeding of SID, Orlando, Florida (1994)〕をこの目的で用いることができる。より好ましい実施形態では、カラーフィルタパネルを、フォトダイオードマトリクス用の基板上に直接コーティングすることができる。透明電極11の組（例えばインジウムースズー酸化物、ITOで形成される）は、カラーフィルタコーティング上に作製することができる。この配置では、ミクロンサイズの外形サイズで高画素密度を達成することができる。

【0039】

各検出用画素間の領域における「黒色（black）」材料（注目のスペクトル領域において不透明）のコーティングが、光検出器面の前面に配置され、「黒色マトリクス」を形成することができる。このコーティングは、幾つかの状況下で、パターニングされていない光活性有機層を有するデバイス内の隣接する画素間のクロストークをさらに低減するのに役立つ。黒色マトリクスは、CRTモニタおよび他のフラットパネルディスプレイにおいて、ディスプレイのコントラストを高めるために用いられており、ディスプレイ業界ではよく知られている。「黒色マトリクス」のパターニングは、標準的なフォトリソグラフィ、スタンピング、インクジェットまたはスクリーン印刷技術を用いて行うことができる。

【0040】

フルカラー検出は、図5に示されるような別のアプローチ50で達成されうる。このアプローチでは、各フルカラー画素12'は、それぞれ700、600お

および500 nmにおいて長波長カットオフを有する3つのフォトダイオード12R、12Gおよび12Bを備える。これらのフォトダイオードは、基板上の画定された領域内の3つの光電性材料で作成される。活性層のパターニングは、フォトリソグラフィ、スクリーン印刷、シャドーマスク等により行うことができる。正確な赤色、緑色および青色の情報は、本発明の実施例において例示されるように、3つのサブピクセル（副画素）12R、12Gおよび12Bからの信号（読み出し回路内の）を微分することにより得られる。光学的に均一な材料が、可視領域において透明で、紫外線において不透明な基板として用いられる。

【0041】

また色選択は、図4に示されるデバイス構造を図5に示されるデバイス構造と組み合わせることによっても達成されうる。例えば、フォトダイオード内の光検出材料がスペクトル応答の部分を規定する場合、前面に配置された光学フィルタが所望の応答を微調整する。実施例15は、人間の眼の応答をシミュレーションするフォトセンサのためにこのアプローチを利用する。

【0042】

光活性層

電圧で切替え可能なフォトダイオード内の光活性層12は、有機半導体材料の薄いシートで作成される。活性層は1つあるいは複数の半導体共役ポリマーを、単独で、または非共役ポリマー、1つあるいは複数の有機分子またはオリゴマーと組み合わせて含むことができる。活性層は、同じまたは異なる電子親和力および異なる電子エネルギーギャップを有する2つあるいはそれ以上の共役ポリマーのブレンドでありうる。活性層は、同じまたは異なる電子親和力および異なる電子エネルギーギャップを有する2つあるいはそれ以上の有機分子のブレンドでありうる。活性層は、同じまたは異なる電子親和力および異なる電子エネルギーギャップを有する共役ポリマーおよび有機分子のブレンドでありうる。後者は、その成分の異なる電子親和力が光誘導型の電荷移動および電荷分離、すなわち光電性を高める現象に導くことができるという点で特有の利点をもたらす [N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, 米国特許第5, 333, 183号 (July 19, 1994); N. S. Sariciftci a

nd A. J. Heeger, 米国特許第5, 454, 880号 (Oct 3, 1995); N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, Science 258, 1474 (1992); L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, Phys. Rev. B 47, 13835 (1993); N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, Intern. J. Mod. Phys. B 8, 237 (1994)]。また活性層は、有機材料または上記のようなブレンドの層を利用する一連のヘテロ接合でありうる。

【0043】

有機分子、オリゴマーおよび分子ブレンドの薄膜は、熱蒸発法 (thermal evaporation)、化学蒸着法 (CVD) 等で作製することができる。共役ポリマー、ポリマー／ポリマーブレンド、ポリマー／オリゴマーおよびポリマー／分子ブレンドの薄膜は、しばしば、一般的な溶剤中の溶液から直接キャスティングすることにより、または同様の液相加工法を用いて作製される。ポリマーまたはポリブレンドを活性層として用いる場合、そのデバイスは、可撓性の基板上に作成され、特有の機械的に可撓性のフォトセンサを得ることができる。

【0044】

典型的な半導体共役ポリマーの例は、限定はしないが、ポリアセチレン (「PA」) およびその誘導体、ポリイソチアナフェン (polyisothianaphene) およびその誘導体、ポリチオフェン (「PT」) およびその誘導体、ポリピロール (「PPr」) およびその誘導体、ポリ (2, 5-チエニレンビニレン) (「PTV」) およびその誘導体、ポリ (p-フェニレン) (「PPP」) およびその誘導体、ポリフルオレン (「PF」) およびその誘導体、ポリ (フェニレンビニレン) (「PPV」) およびその誘導体、ポリカルバゾールおよびその誘導体、ポリ (1, 6-ヘプタジイン、ポリイソチアナフェンおよびその誘導体、ポリキノレンおよび半導体ポリアニリン (すなわちロイコエメラルジンおよび／またはエメラルジン塩基形) を含む。代表的なポリアニリン材料は、米国特許第5, 196, 144号に記載されており、その特許はここで参照して本明細書の一部となす

。その加工上の利点のため、これらの材料のうち、有機溶剤に溶解性を示すものが好ましい。

【0045】

一般の有機溶剤に溶解しうるPPV誘導体の例は、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシリオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)（「MEH-PPV」）[F. Wudl, P. -M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni and D. McBranch, in *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, edited by S. R. Marder, J. E. Sohn and G. D. Stucky (The American Chemical Society, Washington DC, 1991), p. 683.]、ポリ(2-ブチル-5-(2-エチル-ヘキシリル)-1,4-フェニレンビニレン)（「BuEH-PPV」）[M. A. Andersson, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Metals* 85, 1275 (1997)]、ポリ(2,5-ビス(コレスタンオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)（「BCHA-PPV」）[ここで参照して本明細書の一部としている米国特許出願第07/800,555号を参照されたい]等を含む。可溶性PTの例は、ポリ(3-アルキルチオフェン)（「P3AT」）であって、アルキル側鎖が4を越える炭素、例えば5から30個の炭素を含むものを包含する。

【0046】

有機イメージセンサは、ドナー/アクセプタポリブレンドを光活性層として用いて作製することができる。これらのポリブレンドは半導体ポリマー/ポリマーのブレンド、または適当な有機分子および/または有機金属分子を有する半導体ポリマーのブレンドでありうる。ドナー/アクセプタポリブレンドのドナーの例は、限定はしないが、上記した共役ポリマー、すなわちPPV、PT、PTVおよびポリ(フェニレン)、ならびにその可溶性の誘導体を含む。ドナー/アクセプタポリブレンドのアクセプタの例は、限定はしないが、ポリ(シアノフェニレンビニレン)（「CN-PPV」）、C₆₀のようなフラーレン分子およびその機能性誘導体、ならびに光受容体または電子輸送層のための当分野において以前か

ら用いられている有機分子もしくは有機金属分子を含む。

【0047】

またドナー／アクセプタヘテロ接合（すなわち二層）構造または交互の層構造において2つの半導体有機層を用いて光活性層を作製することができる。これらの構造では、ドナー層は典型的には共役ポリマー層であり、アクセプタ層は、ポリ（シアノフェニレンビニレン）（「CN-PPV」）、C₆₀のようなフラーレン分子およびその機能性誘導体（例えば、PCBMおよびPCBCR）、ならびに光受容体または電子輸送層用の当分野において以前から用いられている有機分子から作成される。光活性層のためのこのヘテロ接合層構造の例は、限定はしないが、PPV/C₆₀、MEH-PPV/C₆₀、PT/C₆₀、P3AT/C₆₀、PTV/C₆₀等を含む。

【0048】

活性層はまた、可視スペクトル領域において光電感度を高めるための染料分子をドープされたポリ-N-ビニルカルバゾール（「PVK」）のような広帯域ポリマーから作成することもできる。これらの場合には、広帯域有機物が、ホスト結合剤およびホール（または電子）輸送材料の両方として機能する。その例は、限定はしないが、PVL/オークロラニル、PVK/ローダミンBおよびPVKコロネン（coronene）等を含む。

【0049】

光活性層は、有機分子、オリゴマーまたは分子ブレンドを用いることができる。この実施形態では、光電材料は、化学蒸着、分子エピタキシーまたは他の公知の膜堆積技術により薄膜に作製することができる。適当な材料の例は、限定はしないが、アントラセンおよびその誘導体、テトラセンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体、ピナシアノールおよびその誘導体、フラーレン（「C₆₀」）およびその誘導体、チオフェンオリゴマー（例えば、6量体チオフェン（sixethiophene）「6T」または8量体チオフェン（octithiophene）「8T」など）およびその誘導体、フェニルオリゴマー（例えば6量体フェニル（sixphenyl）「6P」または8量体フェニル（octiphenyl）「8P」など）およびその誘導体、アルミニウムキレート（Alq3）および他の金属キレート分子（m-

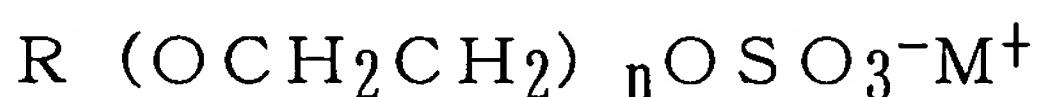
(30)

q 3)、PBD、スピロ-PBD、オキサジアゾールおよびその誘導体、6T/C₆₀、6P/C₆₀、6P/PBD、6P/Alq3、6T/ピナシアノール、フタロシアニン/オークロラニル、アントラセン/C₆₀、アントラセン/オークロラニルのようなブレンドを含む。2種類よりも多い分子を含む光活性層では、有機層はブレンド形態、二層形態または多数の交互の層の形態を取ることができる。

【0050】

幾つかの実施形態では、活性層は、デバイスの性能を変更するため、および改善するために、1つあるいは複数の添加剤（光学的に不活性である）を含む。添加剤分子の例は、以下のある共通の構造を有するエーテルスルフェートのような陰イオン界面活性剤を含む。

【0051】



ただしRはアルキル、アルキルアリールを表し、

M⁺はプロトン、金属またはアンモニウム対イオンを表し、

nはエチレンオキシドのモル数を表し、典型的にはn=2~40である。

【0052】

ポリマー発光ダイオードの性能を改善するための添加剤としてのこのような陰イオン界面活性剤の適用は、Y. Cao [米国特許出願第08/888, 316号、参照により本明細書の一部となす]に例示されている。

【0053】

他の種類の添加剤は、固体電解質または有機塩を含む。その例は、ポリ（エチレンオキシド）、リチウムトリフルオロメタンスルホネートまたはそのブレンド、テトラブチルアンモニウムデシルベンゼンスルホネート等を含む。蛍光ポリマーへのそのような電解質の適用および新しい種類の発光デバイスの発明は、米国特許第5, 682, 043号および第5, 677, 546号に示されている。

【0054】

活性層が、異なる電子親和力および光エネルギーギャップを有する2相またはそれ以上の相の有機ブレンドからなる場合には、一般にナノスケールの相分離が

(31)

生じ、界面領域にヘテロ接合が形成される。高い電子親和力を有するその相は電子アクセプタとして機能するが、一方、より低い電子親和力（またはより低いイオン化エネルギー）を有する相は電子ドナーとして機能する。これらの有機ブレンドはある種の電荷移動材料を形成し、以下のステップにより定義される光誘導型の電荷分離プロセスを可能にする [N. S. Sariciftch and A. J. Heeger, Intern. J. Mod. Phys. B 8, 237 (1994)]。

【0055】

ステップ1 : $D + A \rightarrow 1, 3D^* + A$ 、(Dにおける励起)

ステップ2 : $1, 3D^* + A \rightarrow 1, 3(D--A)^*$ 、(D-Aにおける励起の非局在化)

ステップ3 : $1, 3(D--A)^* \rightarrow 1, 3(D^{d+}--A^{d-})^*$ 、(電荷移動開始)

ステップ4 : $1, 3(D^{d+}--A^{d-})^* \rightarrow 1, 3(D^{+o}--A^{-o})$ 、(イオンラジカル対形成)

ステップ5 : $1, 3(D^{+o}--A^{-o}) + D^{+o} + A^{-o}$ 、(電荷分離)

ただし (D) は有機ドナーを示し、(A) は有機アクセプタを示し、1, 3はそれぞれ一重項または三重項励起状態を示す。

【0056】

活性層の典型的な厚みは、数百オングストローム単位から数千オングストローム単位までの範囲、すなわち $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ (1オングストローム単位 = 10^{-8} cm) である。活性膜厚は重要ではないが、典型的にはデバイス性能は、注目のスペクトル領域において2未満の光学密度を有するより薄い膜を用いることにより改善することができる。

【0057】

電極

図1および図2に示されるように、本発明の有機フォトダイオードはM-S-M構造で構築され、その構造では有機光活性層は、導電性コンタクト電極と2つの側面上で結合されている。図1に示される配置では、透明基板14および透明電極11が1つのコンタクト電極として用いられる。インジウム-スズ-酸化物

(「ITO」) を電極11として用いることができる。他の透明電極材料は、アルミニウムドープド亜鉛酸化物(「AZO」)、アルミニウムドープスズ酸化物(「ATO」)、スズ酸化物等を含む。これらの導電性コーティングは、近紫外線から中間赤外線(mid-infrared)まで透過性を有するドープド金属酸化化合物で作成される。

【0058】

また電極11は、他のドープド無機化合物または合金で作成することもできる。これらの化合物は、含まれる元素の組成、元素の原子価または膜の形態学を変更することにより金属(または金属に近い)形態にドープされうる。これらの半導体または金属化合物は当分野において知られており、詳細に記録されている(例えば、N. F. Mott, Metal-Insulating Transitions, 2nd edition (Taylor & Francis, London, 1990); N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-crystalline Materials (Clarendon, Oxford, 1979)]。そのような化合物の例は、低い温度で超伝導を帶びるキュプレート(cuprate)材料(いわゆる高温超伝導材)を含む。

【0059】

図1の電極11(または図2の13)は、米国特許第5,232,631号およびApp1. Phys. Lett. 60, 2711(1992)に開示される対イオン誘導型の加工技術または他の適当な技術を用いて作製された、エメラルジン塩形態のポリアニリンのような導電性ポリマーから形成することができる。電極として機能するポリアニリン膜は、室温で高い均一性を有する溶液からキャスティングすることができる。ポリマー基板および有機活性層と組み合わせた有機導電性電極により、これらのフォトセンサは十分に可撓性の形態に作製されるようになる。他の導電性ポリマーを、透明または半透明電極(図1の11または図2の13)のために用いることができ、これにはポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホネート(「PEDT/PSS」) [Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon and A. J. Heeger, Syn-

(33)

th. Metals, 87, 171 (1997)] 、ドデシルベンゼンスルホン酸（「DBSA」）または他の酸をドープされたポリ（ピロール）またはその機能性誘導体 [J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee and C. Y. Kim, Synth. Metals 82, 221 (1996)] 等を含む。

【0060】

金属（例えば、Au、Ag、Al、In等）の薄い半透明層も図1の電極11または図2の電極13として用いることができる。この半透明金属電極に対する典型的な厚みは50～1000Åの範囲にあり、その光透過率は80%から1%である。相応する誘電性コーティング（しばしば多層の誘電体積重体の形をとる）は、注目のスペクトル領域における透過性を高めることができる〔例えば以下の文献を参照されたい。S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (John Wiley & Sons, New York, 1981) Chapter 13〕。

【0061】

また、透明電極は、金属／導電性ポリマー、導電性ポリマー／金属／導電性ポリマーまたは誘電体層／金属／導電性ポリマー構造から作成することができる。これらの複合電極の透過特性は、同じ厚さの1つの金属層のそれに比べて改善される。

【0062】

低い光透過率を有する金属層も、ある一定の波長におけるスペクトル応答が注目するものである幾つかの応用例では、電極11として用いることができる。その光電感度は、2つの金属電極11および13が光学ミラーとしても機能するマイクロキャビティ構造のデバイスを作製することにより高められうる。2つの電極間の光共振は、ある一定の波長における光電感度を高め、その結果、光マイクロキャビティ（光学エタロン）デバイスに見られるのと類似の選択的なスペクトル応答を生じる。

【0063】

図1の「背面」電極13（または図2の11）は、典型的には、Ca、Sm、

(34)

Y、Mg、Al、In、Cu、Ag、Au等のような金属で作成される。金属合金も電極材料として用いることができる。これらの金属電極は、例えば熱蒸発法、電子ビーム蒸発法、スパッタリング、化学蒸着法、溶融加工法または他の技術により作製することができる。図1の電極13（または図2の11）の厚みは重要ではなく、数百オングストロームから数百ミクロンまたはこれより厚くすることができる。その厚みは、所望の表面導電性を達成するように調整することができる。

【0064】

所望の場合、例えば前面および背面の両方で検出を行うフォトダイオードでは、上記の透明および半透明材料を、図1の「背面」電極13（または図2の11）として用いることもできる。

【0065】

図3および図4に示される行電極および列電極のパターニングは、シャドーマスク、フォトリソグラフィ、シルクスクリーン印刷またはスタンプ（マイクロコンタクト）プリンティング等のような半導体産業でよく知られた標準的なパターンング技術により行うことができる。これらの方法は、ディスプレイおよびイメージセンサ技術の当業者に周知である。

【0066】

デバイス性能（例えばデバイス寿命、動作速度等）を改善するために、導電性ポリマーまたは導電性ポリマーを含有するブレンドを含むバッファ層を、電極11（または13）と光活性層との間に挿入することができる。バッファ層の導電率は、幅広い範囲（純粋な導電性ポリマーの導電率と光活性材料の導電率との間）から選択することができる。バッファ層の導電率は、導電性ポリマーの加工条件（対イオン、溶剤、濃度等）およびそのブレンドの組成比により変化される。ある一定の状況では、バッファ層の厚みもフォトセンサのスペクトル応答に影響を与える。

【0067】

カラーフィルタコーティング

幾つかの応用例では、多色検出または選択色検出に興味が持たれる。これらは

、フォトセンサをカラーフィルタコーティングと結合するとともに、光活性層のための材料を適切に選択することにより達成される。

【0068】

1つのタイプの応用例は、例えば500から600 nmの選択されたスペクトル応答を有するフォトセンサである。1つの有効なアプローチは、600 nmにおいて低エネルギー・カットオフを有する有機フォトダイオード（例えばMEH-PPVで作成されたフォトダイオード）を用いて、前面に長波長ローパス光学フィルタ（500 nmにおいてカットオフを有する）を配置することである。半導体オリゴマーおよびポリマーのスペクトル応答は、側鎖または主鎖構造を修飾することにより制御することができる。例えば、PPV系の側鎖を変更することにより、光学ギャップを500 nmから700 nmに調整することができる。バンドパス選択を達成するための別のアプローチは、より広いスペクトル応答を有する有機フォトダイオードの前面にバンドパス光学フィルタを配置することである。

【0069】

光イメージングの応用例では、しばしばフルカラー検出に興味が持たれる。これは、液晶ディスプレイ（LCD）カラーディスプレイ技術において一般に用いられるのと同様に、センサ素子（画素）を（図4に示されるように）それぞれ赤色（600～700 nm）、緑色（500～600 nm）および青色（400～500 nm）（R、G、B）のスペクトル領域を有する3つのサブピクセルに分割することにより行うことができる。

【0070】

フルカラーイメージセンサへの、簡単ではあるが有効なアプローチが図4に示される。このアプローチでは、フォトダイオードマトリクスは、パターニングされていない1枚のシートの活性層から作成される。その活性領域は、行電極および列電極により規定される。これらの有機フォトダイオードのスペクトル応答は、全可視領域（400～700 nm）をカバーすべきである。色選択は、透明電極の前面にあるカラーフィルタパネルにより行われる。全可視スペクトルをカバーする光応答を有する多くの有機材料またはブレンドがある。その例は、「P 3

AT」 [G. Yu, et al., Phys. Rev. B 42, 3004 (1990)] のようなPT誘導体、「POPT」、すなわちポリ(3-(4-オクチルフェニル)チオフェン) [M. R. Amdersson, D. Selesse, H. Järvinen, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wannerstrom and J. E. Österholm, Macromolecules 27, 6503 (1994)]、PTVおよびその誘導体等を含む。

【0071】

いくつかのカラーフィルタ技術が開発されており、染色、顔料分散物、プリンティングおよび電着 [M. Tani and T. Sugiyura, Digest of SID 94 (Orlando, Florida)] を含む、液晶技術で作成されたカラーディスプレイにおいて幅広く用いられている。別のアプローチは、光学干渉に基づく多層誘電体コーティングを用いる。よりよい安定性により、顔料分散が大規模な製造において用いられる主なプロセスになる。設計されたパターン、すなわちしばしば、三角形、ストライプ状(図4に示されるのと同様)または対角線モザイクに配列されたパターンを有し、(ITOのような)透明電極コーティングを施したカラーフィルタパネルは既存の技術であり、ディスプレイ業界で市販されている。このタイプの基板は、図4に示されるフルカラーイメージセンサの作製に用いることができる。

【0072】

本発明により提供される光検出器は、光子自体に加えて種々のタイプのイオン化された粒子に応答するように適合されうる。これは、イオン化された粒子に応答して光子を放射するようになされたシンチレーション材料を光検出器構造内に取り込むことにより実現することができる。この材料は、活性層と混合して存在するようになるか、個別の層として存在することができるか、または基板もしくは透明電極の一部として存在することができる。一例では、このシンチレーション材料は燐光体(phosphor)であり、例えば燐光体層として存在する。

【0073】

この構造のデバイスで検出することができるイオン化された粒子の例は、高工

エネルギー光子、電子、X線、X線の特徴を有するイオン化粒子、 β 粒子、 γ 線の特徴を有するイオン化粒子である。

【0074】

本発明の応用例

本発明の電圧で切替え可能な有機フォトダイオードは、 $x-y$ アドレス指定可能な受動ダイオードマトリクスに基づく大型で低コストの2Dイメージセンサを作製するための基礎を提供する。このタイプのフォトダイオードは、高い光電感度（典型的には30～300mA/Wの範囲にある）、高い量子効率（所与の逆方向バイアスにおいて100%電子/光子を越えることも）および内部電位（build-in potential）に近いバイアス電圧における事実的ゼロ応答を示す。こうして、そのようなフォトダイオードの列行マトリクス内の1行の画素は、選択された行を逆方向バイアスに設定し、他の行上の画素に内部電位に近い電圧でバイアスをかけることにより選択することができる。このようにして、異なる行内の画素からのクロストークが排除される。選択された行内の画素におけるイメージ情報は、直列モードまたは並列モードの両方で正確に読み出すことができる。他の行内の画素上の情報は、注目の行を逆方向バイアスに設定することにより、順次または選択された形式で読み出すことができる。 $x-y$ アドレス指定可能な有機フォトダイオードマトリクスは、大型で、低製造コストで、所望の形状または可撓性の基板上に、かつ、他の光学または電子デバイスと混成可能に作成されうる新しいタイプの2Dイメージセンサを提供する。

【0075】

従来技術を越える本発明の特定の利点は以下の通りである。

【0076】

(i) 光電感度を切替え可能な有機フォトセンサ。高い光電感度は選択された逆方向バイアス電圧においてオンに切り替えることができる（典型的には30～300mA/Wの範囲）。そのダイオードが内部電位に対応する電圧に近い電圧で外部からバイアスをかけられるときに、光電感度が有効にオフに切り替えられる。

【0077】

(i i) 光電感度を切替え可能な有機フォトダイオードで作製される 2D、x-y アドレス指定可能な受動イメージセンサ。クロストークのない読出しは、相応する電子パルスシーケンスによりこれらの受動イメージセンサを用いて達成されうる。

【0078】

(i i i) 多色検出およびフルカラー画像検知は、イメージマトリクスをカラーフィルタパネルと結合することにより、またはカラーフィルタパネル上に直接イメージセンサマトリクスを作製することにより達成することができる。

【0079】

(i v) 可溶性の共役ポリマーのような有機材料で作成されるデバイスを特徴付ける他の既知の利点（硬質あるいは可撓性の基板上に大型で所望の形状に作製する際の容易さ、室温での加工、光学デバイス、電気光学デバイス、光電子デバイスまたは電子デバイスとの混成の容易さ）と組み合わせて、有機光検出器アレイは、オフィスオートメーション、工業的オートメーション、生物医学的デバイス、コンシューマ電子機器に用いるための大型、低成本、高画素密度の 1D または 2D イメージセンサの可能性を提供する。

【0080】

(実施例)

実施例 1

溶液から ITO／ガラス基板 14 上にスピンキャスティングされた薄い MEH-PPV 膜 12 の前面に 5000 Å のカルシウムコンタクト (13) を蒸発させることによって、電圧で切替え可能なフォトダイオードを作製した。ガラス基板は予めインジウムスズ酸化物 (ITO) のコンタクト層 11 で部分的に被覆しておいた。各デバイスの活性領域は 0.1 cm² であった。MEH-PPV 膜は室温で 0.5% (10 mg / 2 ml) キシレン溶液からキャスティングした。MEH-PPV の合成に関する詳細は文献 [F. Wudl, P. M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni, and D. McBranch, in Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives, Ed. S. R. Marder, J. E. So

hn and G. D. Stucky (American Chemical Society, Washington, DC, 1991) p. 683] に記載されている。溶液の濃度を変化させ、スピナヘッドのスピン速度を変化させ、複数の被覆層を塗布することによって、活性層の厚さを調整した。

【0081】

Keithley 236 Source-Measure Unitを用いて電気的データを得た。励起源は、帯域フィルタ（中心波長430 nm、帯域幅100 nm）でフィルタリングされ、均一な5 mm×10 mmの照明領域を形成するようにコリメートされたタンクスチーン-ハロゲンランプであった。試料の最大光パワーは較正済みパワーメータで測定して20 mW/cm²であった。強度依存性の測定のために一組のNDフィルタを使用した。

【0082】

図6に、430 nmでの20 mW/cm²の照明の下でバイアス電圧の関数として光電流（絶対値）の大きさを示す。1.5 Vバイアスでの光電流は約3×10⁻⁸ A/cm²であり、光電感度4.5 mA/Wおよび量子効率13% e⁻¹/phに対応する-10 V逆方向バイアスで9×10⁻⁴ A/cm²まで増大した。2つのバイアス電圧間の光電感度の比は3×10⁴であり、したがって1.5 Vバイアスでの光電感度は読み出し回路中でほぼ0であった。この程度の差は8~12ビット解像度のアナログ-デジタル（A/D）変換器を可能にした。

【0083】

光応答は、nW/cm²から数十mW/cm²まで測定した範囲全体にわたって光強度（I^{0.92~1}）でほぼ直線的に増大した。20 mW/cm²（測定における最高光強度）で飽和の兆候は観測されなかった。

【0084】

これらのデバイスでカソードであるカウンタ電極13（図1参照）用にAl、In、Cu、Agのような他の金属も使用した。これらすべてのデバイスで、図5に示されるものと同様の光電感度が観測された。フォトダイオードの内部電位を相殺するオフ状態電圧は、金属の仕事関数によって変化した。オフ状態電圧は金属カソードとITOアノードの間の仕事関数の差によって決定される。表1に

、いくつかの金属電極を有するMEH-PPVフォトダイオードについて見出されたオフ状態電圧を列記する。

【0085】

また、電流電導層として頂部に堆積させた厚いAl層を有する表1に列記した金属のうちの1つの薄い層(0.5~20nm)を用いて、この実験を繰り返した。デバイス性能は、上記で論じたものと同様であり、オフ状態電圧は主として境界での薄い金属層によって決定される。

【0086】

また、P3AT、POPT、PTV、PPV、BuEH-PPH、BuHP-PPV、C₆₀、6T、6P、スピロ6P、Al_{0.3}、アントラセンおよびフタロシアニンを含めた、他の光活性有機金属を用いてデバイスを作製した。図6に示されるものと同様の結果が観測された。

【0087】

この実施例は、逆方向バイアスの下でMEH-PPV有機フォトダイオードを用いると高い光電感度が達成できることを証明している。所望の光電感度は所与の逆方向バイアスにおいて達成できる。光電感度は、選択された電極材料に依存する妥当なバイアス電圧においてオフに切り換えることができる。表1に示すように、4Vを超える仕事関数を有する空気に安定な金属が有機フォトダイオード中の電極用に使用できる。また、この実施例は、境界領域に近い電極の仕事関数によってオフ状態の電圧が決定されることを証明している。また、この実施例は、ポリマーフォトダイオードの広いダイナミックレンジを証明しており、そのダイナミックレンジは、マルチグレーレベルでの画像検出を可能にするのに十分である。

【0088】

【表1】

表1 : ITO/MEH-PPV/金属フォトダイオードのオフ状態電圧

金属カソード	Ca	Sm	Yb	Al	In	Ag	Cu
V_{off} (V)	1.5	1.5	1.5	1.1	0.9	0.7	0.4

【0089】

実施例2

実施例1のデバイスを可撓性ITO/PET基板上に作製した。基板として使用したPETシートの厚さは5~7ミル(125~175μm)であった。同様のデバイス性能が観測された。

【0090】

この実施例は、特定の用途での特定のニーズを満足するように薄い構造、可撓性の形態、または所望の形状で、電圧で切替え可能な有機フォトダイオードを作製することができることを証明している。

【0091】

実施例3

実施例1のデバイスをガラス基板およびPET基板上に作製した。これらのデバイスでは、ITOアノード11を、有機電導性被覆か、または電導性有機膜でオーバーコートされたITOに置き換えた。PANI-CSAおよびPEDT-PSSを有機電極として使用した。PANI-CSA層をm-クレゾール溶液からスピンキャスティングした[PANI溶液とPANI-CSA膜の調製についての詳細は米国特許第5,232,631号に開示されている]。PEDT-PSS膜を、Bayer [Bayer試作品、TP AI 4071]により供給された水性分散媒(1.3%W/W)からキャスティングした。合成についての詳細は文献[G. Heywang and F. Jonas, Adv. Materials 4, 116 (1992)]に見出される。次いで、キャスティングした膜を真空オーブン中か、またはN₂乾燥ボックス中で50~85℃で数時間ベーキングした。PEDT-PSSの場合、最後に、膜を100℃を超える温度で数分間ベーキングして乾燥プロセスを完了した。電導性ポリマー電極の厚さを数

百オングストロームから数千オングストロームまで制御した。

【0092】

PANI-CSAおよびPEDT-PSSからのデータを含めて、ポリマーアノード電極の光透過スペクトルを図7に示す。また、図7には、正常な人間の目のスペクトル応答V(λ)が示されている。データは、これらの有機電導性電極が可視スペクトル範囲内での適用のためのフォトセンサ用に使用できることを示している。さらに、PEDT-PSS電極は、紫外(250~400nm)用および近赤外用にも使用できる。したがって、ポリマー電極はフルカラー(白色またはR、G、B 3色)検出のフォトセンサに使用することができる。

【0093】

PANI-CSAまたはPEDT-PSSのみを用いて製造した電極に加えて、ITO/PANI-CSAおよびITO/PEDT-PSS二層電極を用いてデバイスを作製した。これらの場合、光透過率を最大にするためにポリマー電極を薄い層(数百オングストローム単位の厚さ)でキャスティングした。二層を有する有機発光デバイスは、キャリア注入やデバイス安定度のような改善されたデバイス性能を証明した。実施例が米国特許出願第08/205,519号および08/609,113号に示されている。

【0094】

有機アノード電極または二層電極を有する光電感度は図6に示されるものと同様であった。すなわち-5から約-10Vの範囲内の逆方向バイアス電圧において数十mA/Wであった。

【0095】

この実施例は、電導性ポリマー材料がフォトダイオードおよびイメージセンサの透明電極として使用できることを証明している。これらのプラスチック電極材料は、有機フォトセンサを可撓性の形態または折り畳み可能な形態で作製する機会を与える。また、この実施例は、ポリマー電極を金属酸化物透明電極(例えばITO)と活性層の間に挿入して境界特性およびデバイス性能を修飾することができることを証明している。

【0096】

実施例4

実施例1のデバイスを繰り返した。薄いバッファ層をITO層とMEH-PPV層の間に挿入して、活性層中のピンホール欠陥を通る漏れ電流を低減した。バッファ層用に使用する材料は、PAZ、TPD（化学蒸着法によって調製した）およびPVK（シクロヘキサノン溶液からキャスティングした）であった。バッファ層の厚さは100～500Åであった。これらのデバイスの光応答は図6に示されるものと同様であった。しかし、これらのデバイスでは、暗電流（活性層中のピンホールによるマイクロショートからしばしば起こる）の大きさが小さくなつた。これらのショートのないデバイスでは、直流動作の下で1nW/cm²ほどの小さいフォトン束が検出された。これらのデバイスではオフ状態電圧は1.6～1.7Vであり、実施例1のデバイスの場合よりもわずかに高かった。

【0097】

この実施例は、活性層とコンタクト電極の間にバッファ層を挿入してデバイスショートを少なくし、弱い光に対するデバイス応答を改善できることを証明している。このバッファ層は、化学蒸着法による有機分子または湿式キャスティングプロセスによるポリマー材料から製造できる。

【0098】

実施例5

実施例1のデバイスを繰り返した。活性材料MEH-PPVをアニオン表面活性剤Li-CO₄36と0、1、5、10および20%の分子比でブレンドした。Phone-Poulenç社により供給されたAlipal CO₄36（アンモニウム塩ノニルフェノキシエーテルスルフェート）からの置換反応によってLi-CO₄36を合成した[Y. Caō、米国特許出願第08/888,316号]。Alをカソードとして使用した。ブレンドされたLi-CO₄36を有するデバイスでは光電感度が向上した。例えば、Li-OC₄36なしで製造した同様のデバイスと比較して、MEH-PPV:Li-OC₄36(10wt%)を用いて製造したデバイスでは光電流が2倍まで増大した。さらに、オフ状態電圧はITO/MEH-PPV/Alデバイスでの1.1V（実施例1参照）からITO/MEH-PPV:Li-OC₄36(20%)/Alデバイスでの

1. 5 Vまでシフトした。ITO/MEH-PPV/Li-OC436/A1構造を有するデバイスでも同様の効果が観測された。オフ状態電圧は1. 1 Vから1. 6 Vまで増大した。

【0099】

また、MEH-PPVとA1カソードの間に挿入されたLiF、Li₂OまたはBaO層(1~30 nm)を用いて実施例1のデバイスを作製した。ショート回路電流およびオフ状態電圧の同様の向上が観測された。

【0100】

また、MEH-PPVとA1カソードの間に挿入されたTiO₂層(1~30 nm)と、MEH-PPV膜中に分散されたTiO₂ナノ粒子(相分離したMEH-PPV:TiO₂ブレンド膜を形成する)を用いて実施例1のデバイスを作製した。ITO/MEH-PPV/BaO/A1を用いて得られたものと同様の結果が観測された。

【0101】

この実施例は、有機添加剤を活性層に加えるか、または活性層とコンタクト電極の間に挿入して、光電感度およびオフ状態電圧を含むデバイス性能を修飾することができることを証明している。また、この実施例は、無機誘電体または半導体化合物の層を活性層とコンタクト電極の間に挿入して、光電感度およびオフ状態電圧を含むデバイス性能を修飾することができることを証明している。また、無機誘電体または半導体化合物は、ナノ粒子形態で製造され、有機光感知材料とブレンドすることができる。

【0102】

実施例6

図1に示されるものと同様のITO/MEH-PPV:PCBM/金属の構造中に電圧で切替え可能なフォトダイオードを作製した。PCBM(C₆₀誘導体)は、ドナーとして働くMEH-PPVと共にドナーアクセプタ対中でアクセプタとして機能した。これらのデバイスの活性領域は約0. 1 cm²であった。0. 8%MEH-PPV溶液と2%PCBMキシレン溶液を2:1の重量比で混合することによってブレンド溶液を調製した。溶液は透明、均一であり、室温で加工

可能であった。溶液はN₂ボックス中に1. 5年を超える間保管され、凝集や相分離は観測されなかった。活性層は1000～2000 r p mで溶液からスピニキャスティングした。代表的な膜厚は1000～2000 Åの範囲内であった。Ca、Al、Ag、Cu、およびAuをカウンタ電極13として使用した。各場合において、真空蒸着によって膜を1000～5000 Åの厚さで堆積させた。他の実験では、アクセプタPCBMの濃度を0から1：1の分子比まで変化させた。より高いオン状態光電感度およびより低いオン状態動作電圧が、より高い濃度を有するデバイスで観測された。

【0103】

図8は、暗下および光照明下でのITO/MEH-PPV:PCBCR/AlデバイスのI-V特性を表す。ブレンド膜の厚さは約2000 Åであった。暗電流は3Vより下で約1 nA/cm²で飽和し、次いで高いバイアス電圧(>E_g/e)において超線形的に増大した。ツェナートンネリングはこの効果を説明することができる。光電流を測定した。0. 65Vにおける光電流は約1×10⁻⁷ A/cm²であり、-10Vバイアスにおいて5×10⁻⁴ A/cm²まで増大した。オンオフ比は約500であった。より薄いブレンド膜を有するデバイスは、改善された光電感度およびより高いオンオフ比を示した。また、他の金属または金属合金をカウンタ電極として用いて作製したデバイスでは同様の光電感度が観測された。これらはAg、Cu、Ca、Sm、Pb、Mg、LiAl、MgAg、BaAlを含んでいた。

【0104】

C₆₀を含めた他の有機分子を光アクセプタとして使用した。C₆₀誘導体、異なる溶媒を有するPCBMを使用して、他の混合物を調製した。1, 2-ジクロロベンゼン溶液から加工されたMEH-PPV:PCBMから、より高い光電感度が観測された。光電感度は-2Vでバイアスしたとき430 nmにおいて0. 2 A/Wに達した。

【0105】

この実施例は、ドナーポリマーをC₆₀、PCBM、PCBCRのような分子アクセプタとブレンドすることによって光電感度をさらに改善することができるこ

とを証明している。比較的低いバイアスおよび低い電界（約 10^5 V/cm）において高い光電感度が達成できる。また、この実施例は、内部電位（A1カソードに対して約0.65 V）をバランスさせる電圧において、デバイスをバイアスしたときに光電感度をほぼ0に切り換えることができるこことを証明している。この実施例のデータは、その低い暗電流レベルのために、ポリマーフォトダイオードを使用して、数十 nW/cm²の強度レベルまで低下した弱い光を検出することができることを示している。したがって、ポリマーフォトダイオードは、nW/cm²から100 mW/cm²まで、6桁よりも大きい程度にわたるダイナミックレンジを有する。

【0106】

実施例7

実施例6のものと同様の作製プロセスを使用して、4.5 cm × 4 cm (18 cm²) および3.8 cm × 6.4 cm (24.3 cm²) のガラス/ITOおよびPET/TI基板を用いて、実施例6のものと同様のデバイスを作製した。図8に示されるものと同様のI-V特性が観測された。可撓性PET基板を用いて製造したフォトダイオードを、それらの光電感度を変更せずに円形形状に曲げた。

【0107】

この実施例は、高い感度、電圧切換え式フォトセンサを大きいサイズで作製することができることを証明している。可撓性PET基板を用いると、光学、物理学、および生物医学の分野における特別のニーズのための、フォトセンサを所望の形状に曲げることができる。

【0108】

実施例8

ドナー相およびアクセプタ相として2つのポリマーを有するポリブレンドであるMEH-PPV:CN-PPVから製造した活性層を用いて、実施例6のものと同様のデバイスを繰り返した。CaおよびITOをそれぞれカソード電極およびアノード電極として使用した。このドナーとアクセプタとの間の分子比を純粋なMEH-PPV (1:0) から純粋なCN-PPV (0:1) まで変化させた

。中間の分子比を有するデバイスでは図8に示されるものと同様のI-V特性が観測された。オフ状態の電圧は、ドナー相とアクセプタ相の間の電位障壁の変化から予想される約1.2Vまでシフトした。

【0109】

実施例9

ドナー相およびアクセプタ相として2つの有機分子を有するブレンドである6量体チオフェン (sexithiophene) (6T) : PCBCRから製造した活性層を用いて、実施例6のものと同様のデバイスを繰り返した。図8に示されるものと同様のI-V特性が観測された。

【0110】

ITO/6P/C₆₀/Al、ITO/6P/t-Bu-PBD/Alの形でデバイスを作製した。光活性層を熱蒸発法によって製造されたヘテロ接合の形の2つのタイプの有機分子で構成した。図8に示されるものと同様のI-V特性が観測された。

【0111】

実施例8および9は、電圧で切替え可能なフォトダイオードの活性層を、実施例6で証明されたポリマー/分子ブレンドに加えて、二層または多層構造に配列された有機分子、有機分子のブレンド、または共役ポリマーのブレンドとすることができますことを証明している。また、これらの実施例のデータは、実施例1のデータに加えて、Caのような所与のカソードに対しては、オフ状態の電圧が活性材料の電子構造とともに変化することを証明している。

【0112】

実施例10

ITO/P3OT/Au構造中の活性層としてP3OTを用いて電圧で切替え可能な有機フォトダイオードを作製した。暗下および光照明の下でのI-V特性を図9に示す。Auの仕事関数はITOよりも高いので、Au電極はこれらのデバイス中のアノードとして働く。より高い電位がAu電極に印加されるように正のバイアスを規定した。光はカソード (ITO) 電極から入射した。この実験では、633nmのHe-Neレーザを10mW/cm²のフォトン密度で照明源

として使用した。

【0 1 1 3】

このフォトダイオードの内部電位はほぼ0ボルトまで低下した。したがって、フォトダイオードのオフ状態は0ボルトの近くまでシフトされた。 -12 V での光電流は $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、これは0バイアス時よりも 10^4 倍大きかった。 1.5×10^5 を超える比 $I_{\text{ph}}(-12\text{ V})/I_{\text{ph}}(0)$ の値が同様のデバイスで実現された。 633 nm での光電感度は約 $100\text{ mA}/\text{W}$ であり、約 $20\% \text{ p}/\text{e}$ の量子効率に対応する。試験範囲の暗電流は $5 \times 10^{-7}\text{ A}/\text{cm}^2$ 未満であった。光電流／暗電流比は広いバイアス範囲 $(-4\text{ V} \sim -12\text{ V})$ にわたって 1000 よりも大きかった。

【0 1 1 4】

この実施例は、フォトダイオードのオフ状態を活性材料および電極材料の相応する選択によって変化できることを証明している。この電圧は、0ボルトに近い電圧に設定することができる。このタイプのフォトダイオードを用いて作製したフォトダイオードマトリックスは単極性を有するパルス列によって駆動することができ、したがって駆動回路が簡略化される。大きいオン／オフ切換比および大きい光電流／暗電流比は、高い画素密度およびマルチグレーレベルを有する $x-y$ アドレス指定可能な受動マトリックスの作製において、このフォトダイオードの使用を可能にする。

【0 1 1 5】

実施例 1 1

2次元フォトダイオードマトリックスを7行40列で作製した。画素サイズは $0.7\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ であった。行電極と列電極の間の空間は、 1.27 mm (0.05 ") であった。全活性領域は約 $2" \times 0.35"$ であった。画素からの代表的な $I-V$ 特性を図10に示す。研究室の天井上の蛍光ランプからの白色光を照明源として~数十 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で使用した。これはドキュメントスキャナで使用される光強度よりもはるかに弱い。

【0 1 1 6】

この実施例は、画素化フォトダイオードマトリックスをショートなしに、かつ

(49)

クロストークなしに作製することができることを証明している。また、この実施例は、光強度がマイクロワット／cm²に等しいか、またはそれよりもはるかに小さい用途に対してこれらのデバイスを使用することができることを証明している。したがって、ポリマーフォトダイオードマトリックスは比較的弱い光条件下での画像用途に対して実用的である。

【0117】

実施例12

フォトダイオードマトリックスの走査方式を開発した（図11参照）。光電感度の電圧依存性が強いので、2Dフォトダイオードマトリックス中の画素の列を妥当な電圧バイアスで選択し、オンにして、隣接する行中の画素を入射光に鈍感にしたままとすることもできる。そのような動作の下では、物理的なM行、N列2Dマトリックスは、列間のクロストークのないN個の分離されたM個の素子の線形ダイオードアレイに縮小される。これは、次元縮小によって2D積分

【0118】

【数1】

$$\int f(x, y) dx dy = \int g(x) dx \int h(y) dy$$

【0119】

を解く際に使用される概念を想起させる。そのような2D受動フォトダイオードアレイでは、マトリックスの各列を走査するパルス列を用いて画像を読み出すことができる。

【0120】

図11に7×40フォトダイオードマトリックス中の電圧分布の瞬時的な「スナップショット」を示す。特定の時刻tにおいて、列1の画素を除くすべての画素を+0.7Vにバイアスした。高い光電感度（数百mA／ワット）を達成するために列1の画素をすべて-10Vにバイアスした。列1の画素の各々にある情報を、（Nチャネル変換回路およびA／D変換器を用いて）平列シーケンスまたは（Nチャネルアナログスイッチを用いて）直列シーケンスで読み出した。列バイアスを+0.7Vから-10Vに順に切り換えることによって他の列の画素を

選択した。列選択にはデジタルシフトレジスタを使用した。

【0121】

ドライバ回路を簡略化するために、フォトセンサを0 Vと逆方向バイアス電圧（-2から-10 V）の間でオンおよびオフに切り換えることができるが好ましい。そのような単極性の電圧で切替え可能なフォトダイオードを、実施例10に示したように、ITO/P3OT/Auを用いて証明した。

【0122】

実施例13

マルチグレーレベルの画像を選択し、実施例12で論じた走査方式に従う7×40 フォトダイオードマトリックスを用いて画像を走査した。元の画像および読み出された画像を写真術によって記録した。読み出された画像は元の画像を優れた忠実度で再生した。

【0123】

この実施例は、電圧で切替え可能なフォトダイオードを（図3に示す）列行マトリックスの画素素子として使用することができることを証明している。各画素にあるフォトダイオードを列電極および行電極から効果的にアドレス指定することができる。多重（multiple）グレーレベルを有する画像情報を歪みなしで読み出すことができる。

【0124】

実施例14

実施例10に示されるものと同様のデバイスを作製し、それらのスペクトル応答を-15 Vの逆方向バイアスで測定した。データを図12に示す。従来の無機フォトダイオードにおける短い波長での大きい感度低下とは対照的に、P3OT フォトダイオードは630 nmよりも短い波長に対して比較的平坦な応答を示した。350 nmより下の感度の明らかな低下は主としてITO被覆ガラス基板の透過カットオフに起因する。-15 Vバイアスでは、540 nmでの感度は0.35 A/Wに達し（量子収量約80% e1/ph）、UV-増強型Siダイオードの場合と同じ値が得られた。同様の光電感度値は400 nmより下の紫外線領域中に持続した。いくつかのデバイスでは、100%を超えるe1/ph（14

0～180%e1/p h) の量子効率が逆方向バイアスの下で観測された。

【0125】

またデバイスは、ITO/P3HT：PCBM/A1の形で作製された。白色光が光源として利用された。100%を超える電子／フォトン量子効率が観測された。観測された最高値は約1100%電子／フォトンであった。利得機構はこれらの多層デバイスで役割を演じる。

【0126】

この実施例は、近紫外線および全可視スペクトルを同時にカバーする応答を有する高光電感度有機光検出器を証明している。また、この実施例は、金属／有機／金属サンドイッチ構造中の有機光検出器が100%を超える電子／フォトンの量子効率を有すること、すなわち利得機構を所有することが可能であることを証明している。

【0127】

実施例15

人間の目の視覚応答V(λ)と同様の応答を達成するように電圧で切替え可能なフォトダイオードを作製した。実施例15に示されるものと同様の、デバイスのガラス基板の前面パネル上に長波長を通すフィルタを被覆することによってデバイスを作製した。この実施例での被覆材料は、230℃でその前駆体膜から変換されたPPVの層であった。フィルタありおよびフィルタなしのデバイスの光応答を図13Aに示す。人間の目の視覚応答V(λ)(図13B参照)、およびPPV光フィルタの透過性を比較のために示す。P3OTダイオードの光応答は560nmよりも長い波長に対してV(λ)に厳密に一致するが、一方、PPVフィルタの光透過性は450nmと550nmの間の広い範囲にわたってV(λ)に従った。

【0128】

この実施例は、光工学および生物物理学／生物医学用途において非常に重要な実質的にV(λ)に等しい可視応答を有するポリマー光検出器を証明している。

【0129】

実施例 16

ポリブレンドMEH-PPV : C₆₀を用いてソーラーブラインド紫外線検出器を作製した。ITOおよびAlをアノード材料およびカソード材料として使用した。Melles Griot社から購入した紫外線帯域フィルタ（製品番号03FCG177）上にデバイスを作製した。図14に-2Vで動作する紫外線検出器のスペクトル応答を示す。ITO／ガラス基板上のMEH-PPV : C₆₀フォトダイオードのスペクトル応答およびUV増強型Siダイオードの応答を比較のためにプロットした。データは、ポリマー紫外線検出器がUV増強型シリコンフォトダイオードのものに匹敵する、約150mA/Wの光電感度で300～400nmの紫外線放射に敏感であることを示している。また、データは、MEH-PPVフォトダイオードの光応答が光帯域フィルタによって（10³倍超）抑制されることを示している。

【0130】

この実施例は、電圧で切替え可能な有機フォトダイオードを紫外線を通す光フィルタと一体化させることによって高感度ソーラーブラインド紫外線検出器を作製することができることを証明している。

【0131】

実施例 17

活性層が薄いPTV層であることを除いて実施例14を繰り返した。PTVフォトダイオードのスペクトル応答を図15Aに示す。これは300から700nmの範囲をカバーする。これは、すなわち全可視範囲にわたる。帯域フィルタまたは長波長フィルタを検出器の前面に挿入することによって選択された色の検出を達成した。図15Bに、カラーフィルタのパネルおよびPTVフォトダイオードのアレイを用いて製造した青色画素、緑色画素および赤色画素の応答を示す。対応するR、G、Bカラーフィルタの透過性を図15Cに示す。

【0132】

この実施例は、ポリマー画像センサをカラーフィルタのパネルと結合することによって、全可視スペクトルをカバーする応答を有するポリマーフォトダイオードマトリックスのパネルを用いてR、G、B色認識を達成することができること

を証明している。

【0133】

実施例18

図5に示すアプローチに従って赤、緑および青（R、G、B）色検出を達成した。活性層に使用される材料は、500 nmで長波長カットオフを有するPPV、600 nmで長波長カットオフを有するポリ（ジヘキシルオキシフェニレンビニレン）「PDHPV」、および700 nmで長波長カットオフを有するPTVであった。これらの前駆体形態で溶液から膜を、厚さ1000 Å～3000 Åでキャスティングした。150～230 °Cの温度で共役形態への変換を行った。このようにして形成された共役膜は有機溶媒に対して不溶性であった。したがって、標準のフォトリソグラフィ、スクリーンプリンティングなどを用いて、これらの材料を单一の基板上にドットまたはストリップの形状でパターニングすることが達成されうる。これらのフォトダイオードの正規化された光応答を図16Aに示す。この実験では、可視領域で光学的に透明であり、かつ紫外線領域で不透明であるITO／ガラス基板を使用した。

【0134】

これらのフォトダイオードからの信号の微分によって赤および緑の選択的色検出を達成した（この操作は読み出し回路中で行うことができる）。これらのフォトダイオードの微分応答を図16Bに示す。PTVフォトダイオードからの信号をPDHPVフォトダイオードからの信号から減算することによって赤色検出（応答600～700 nm）を達成した。PPV信号からのPDHPV信号の減算によって緑色検出（応答500～600 nm）を達成した。PPVフォトダイオードによって、直接に青色検出を得た。

【0135】

この実施例は、一様な光学特性を有する基板上に3つの光電性材料をパターニングすることによってR、G、Bの選択された色検出およびフルカラー画像センサを達成することができることを証明している。

【0136】

実施例19

光活性材料として共役ポリマー（p-フェニルビニレン）、PPVを用いて電圧で切替え可能なフォトダイオードを作製した。PPV膜を非共役前駆体溶液からITO基板上にスピニキャスティングし、次いで200～230°Cで3時間加熱することによって共役形態に変換した。Alを背面電極として使用した。活性領域は約0.15 cm²であった。暗下および照明の下でのこのフォトダイオードのI-V特性を図17に示す。光電流／暗電流の比は数mW/cm²の白色光照明に対して10⁴の範囲内であった。例えば実施例1のフォトダイオードで観測されたものと比較して順方向バイアスで比較的低い暗電流が観測された。これにより図17に示すように順方向バイアスと逆方向バイアスの両方で光検出が可能になる。外部バイアス電圧を変更することによって光電感度をオンおよびオフに切り換えることができる。例えば、白色（または紫外線）光照明の下では、+5Vまたは-5Vでの光電流は+0.95V（または0.3V）でのものよりも2000倍高い。

【0137】

この実施例は、（オフ状態に対応する電圧の近傍を超える）順方向バイアス、または逆方向バイアスを加えることによってフォトダイオードをオンに切り換えることができるることを証明している。いくつかの回路設計および用途では両方のスイッチ極性で動作可能なフォトダイオードが有用である。

【0138】

実施例20

電圧で切替え可能な光検出器を作製した。これは、その活性層としてヘテロ接合構造を有する。それらはITO／ドナー層／アクセプタ層／金属構造を有していた。ドナー層に使用された材料は、MEH-PPVおよびPPVであった。アクセプタ層に使用された材料は、物理蒸着によって設けられたC₆₀およびドロップキャスティングまたはスピニキャスティングによって設けられたPCBMおよびPCBCRであった。MEH-PPV/C₆₀フォトダイオードのデータセットを図18に示す。

【0139】

これらのデバイスでは多数の接合が観測された。約-0.5Vの蓄積電位（I

TOに対する正バイアスとして順方向バイアスを割り当てた) が暗下でとられたI-V曲線中に確認された。デバイスを照明したとき他の接合が明らかになった。全体的な有効バリヤは~0.15Vであった(符号が変更された)。光電流/暗電流の比は広いバイアス範囲にわたって 10^4 であった。順方向バイアスと逆方向バイアスの両方において電圧で切替え可能な光電感度が確認された。例えば、光電流のオン/オフ比は+2Vバイアスと+0.15Vバイアスの間で約103であった。

【0140】

この実施例は、異なる電子構造を有する2つ(またはそれ以上)の有機半導体を有するヘテロ接合形態で電圧で切替え可能な光検出器を作製することができる事を証明している。光電感度モードは、これらのデバイス中の順方向バイアスと逆方向バイアスの両方で達成される。

【0141】

実施例21

電圧で切替え可能なフォトセンサを図1に示される構造で作製した。パターニングしたITOを有するガラスを基板として使用した。各テスト画素のサイズは約0.1cm²であった。使用した検知材料はポリ(3-ヘキシリチオフェン)、P3HTであり、これをトルエンの2.5wt%溶液から室温でスピンドルティングした。P3OTのスペクトル応答(実施例10参照)と同様に、P3HTセンサの光応答は全可視および近紫外線スペクトル領域をカバーし、したがってカラーフィルタリング技法によって赤、緑および青のフルカラー認識を達成することができる。

【0142】

図19に3150Åの膜厚を有するP3HTデバイスからの光電流および暗電流を示す。8mW/cm²(400nmと700nmの間)の白色光照明、および単色光(1.1mW/cm²において600nm)を用いてデータをとった。暗下で、逆方向電流は低電界領域において飽和し、次いでバイアス電圧とともに-25Vバイアスにおいて約 2×10^{-5} mA/cm²まで増大した。順方向電流は(電圧>1Vに対して)順方向バイアスの下で指数関数的に増大し、3Vバイ

(56)

アスにおいて~1 mA/cm²に達した。指数関数的な順方向電流は1~2 Vの電圧範囲で5よりも大きい桁をカバーする。2 Vでの整流比は10⁴を超える。逆方向バイアスでは強い光電感度が観測された。-25 Vでの光電流は8 mW/cm²の白色光照明の下で5.33 mA/cm²に達した。この数字は100%電子/フォトンよりも大きい量子効率に対応する0.5 A/Wを超える光電感度に対応する。また、このデバイスでは高い $I_{ph}(V_{on}) / I_{ph}(V_{off})$ 切替比が達成された。8 mW/cm²の下で、 $I_{ph}(-25 V) / I_{ph}(0.5)$ は約 4×10^7 であった。この切替比は、無機半導体を用いて製造したTFTベースのフォトセンサの切替比(10⁴~10⁷)に等しいかまたはそれよりも一層よい。また、これらの有機フォトダイオードは高い $I_{ph}(V) / I_{dark}(V)$ 比を示す。-25 Vでの I_{ph} / I_{dark} は8 mW/cm²の白色光照明に対して約 4×10^5 であり、これは画像用途のために18ビット(2.6×10^5)を超えるグレーレベルを分解することができることを暗示している。

【0143】

高い切替比は、400×390画素のx-yアドレス指定可能な2Dフォトダイオードマトリックス(2D特許の図3を参照されたい)の場合、256を超えるグレーレベルを分解することができることを暗示している。クワッドーマトリックス(quad-matrix)設計(4つのサブマトリックスが各象限内に配置される)を採用すると、1000×625を超える画素が同じ解像度で可能となる。この画素密度はSVGA標準よりも一層よい。これらのフォトダイオードマトリックスの駆動回路は簡略化されている。デジタルシフトレジスタおよびBCDデジタルデコーダを使用することができる。

【0144】

また、これらのフォトセンサを使用して高画素密度線形フォトダイオードアレイを作製することができる。ノードにある画素のみが画素暗電流に寄与するので、画素の数には制限がない。したがって、センサアレイのグレーレベルを $2^{18}=3 \times 10^5$ まで高くすることができる。これらの結果は、ITO/P3HT/A1から構築された有機フォトセンサアレイを高品質画像検知のために使用することができることを示唆している。さらに、列選択用のドライバ回路はかなり簡略

化されており、デジタルシフトレジスタまたはデジタルデコーダを直接使用することができる。

【0145】

この実施例は高い切替比および高い I_{ph}/I_{dark} 比を有する有機フォトセンサを証明している。そのようなフォトセンサの光電感度は全可視スペクトル範囲をカバーしている。これらのセンサは、高品質画像検知用途のために線形フォトダイオードアレイおよび2Dフォトダイオードマトリックスを構築のに特に適している。

【0146】

実施例22

半導体ポリマーとしてP3OTを用いてそれぞれ製造された102個の検知素子を用いて線形フォトダイオードアレイを作製した。フォトダイオードアレイの2つの代表的な構造を図20Aおよび図20Bに示す。画素サイズは約0.635mm×0.635mmであった。全検知領域の長さは市販のどんな線形フォトダイオードアレイよりも長い約2.5"であった。図21に示される検知回路を用いてフルカラー線形スキャナを構築し、このドライバ中では（電界効果トランジスタのような）アナログ切替要素は使用しなかった。読み出し回路を256グレーレベルを有する8ビットにデジタル化した。赤、緑および青のカラーフィルタをパネル上に取り付け、対応する画像を収集するとき線形ダイオードアレイの前で切り替えた。線形フォトダイオードアレイを画像走査のためにコンピュータで制御される変換ステージ上に取り付けた。このスキャナを用いてとったフルカラー画像を図22Dに示す。別々にとった赤、緑および青のカラー画像（図22（a、b、c））の重ね合わせによってそれを回復した。画像品質は、いわゆる「マルチーミリオン（ 256^3 ）カラー」フォーマットを有する同じ画素フォーマット（40dpi）の市販のカラースキャナを用いて達成されるものと同様であった。

【0147】

また、線形フォトダイオードアレイを全画素200および240を有する40dpi形態および50dpi形態で作製した。全検知長さは5"に近い。アレイ

を画像検知実験のために使用した。大きいサイズ（5" × 11"）、高品質（8～10ビット）、フルカラー画像検知が証明された。

【0148】

この実施例は、フルカラー機能および多重グレーレベルを有する大サイズ画像検知用途に対して有機フォトダイオードアレイを使用することができることを証明している。

【0149】

実施例23

また、実施例22で証明された線形フォトダイオードアレイを可視ブラインド紫外線検知用に使用した。この実験では、可視阻止で紫外線を通すフィルタをアレイの前に配置した。紫外線インクで生成した紫外線画像をセンサ上に投影した。有機フォトダイオードアレイを用いて紫外線画像を読み出した。

【0150】

この実施例は、有機フォトセンサを用いて可視ブラインド紫外線センサを達成できること、および紫外線スペクトル領域内の画像を検出することができることを証明している。

【0151】

実施例24

実施例22のものと同じ配置（1×102画素、40画素/インチ）で線形フォトダイオードアレイを作製した。センサアレイの1つを光ビームアナライザとして使用して、レーザビームの光学視野（optical field）の分布をテストした。テストした光学視野の強度分布を図23に示す。この実施例は、ポリマーフォトダイオードアレイを使用して、光ビームの空間分布を検出できることを証明している。この機能は工業的オートメーションに広く応用できる。

【0152】

実施例25

PET基板（厚さ7ミル）上に別の1×102線形フォトダイオードアレイを作製した。可撓性センサアレイを半球形状に配列した。緑発光ダイオードからの点光源を円の中心に配置し、湾曲センサアレイを用いて光強度の角度分布をテス

トした。結果を図24に示す。

【0153】

この実施例は、光学装置にフィットするように、または光学視野の空間分布をプローブするように可撓性基板上または湾曲基板上にポリマー線形フォトダイオードアレイを作製することができることを証明している。また、ポリマーフォトダイオードアレイの製造プロセスおよび薄膜アーキテクチャにより、このアレイをシリコンウエハ上で電子ドライバと一体化させるかまたは適応される光学構成要素と一体化させることができる。

【0154】

実施例26

透過率測定用に紫外線－可視分光計の検出器としてP3OTフォトダイオードアレイを使用した。構成を図25に示す。ポリマー線形フォトダイオードアレイを用いてポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVの薄膜の透過スペクトルを測定した。結果を図26に示す。

【0155】

この実施例は、有機フォトダイオードアレイを分光写真用途に使用することができることを証明している。

【0156】

実施例27

電圧で切替え可能なフォトセンサを金属(1)／P3HT／金属(2) サンドイッチ構造で作製した。1つの場合では、金属(1)をAuとし、金属(2)をAlとした。Au層の厚さを20nmから80nmまで変化させ、Au層の光透過率を50%から約1%まで変化させた。Au層の光反射率はそれに応じて変化する。Al層の厚さは100nmを超え、したがってその反射率はほぼ100%であった。そのような金属／有機層／金属構造は、有機層の光吸収が比較的低いスペクトル領域で光学マイクロキャビティ(光学エタロン)デバイスを形成する。そのようなマイクロキャビティ構造は、選択された波長において光共振を有する。有機層の吸収係数、誘電率および厚さによって、金属電極の反射率を変化させることにより検知プロフィールの中心波長および帯域幅を調整することができ

る。図27にそのようなデバイスのスペクトル応答を示す。

【0157】

また、図2に示したものと同様の「逆」構造で、すなわち自由表面電極（13）上に光が入射する、マイクロキャビティデバイスを製造した。ガラス/Au（100 nm）/MEH-PPV/Ag（50 nm）とガラス/Ag（100 nm）/MEH-PPV/Au（50 nm）の両方の配置でデバイスを製造した。これらのデバイスでは、Auはアノードとして働き、Agはカソードとして働く。両方の構造で選択的スペクトル応答が観測された。これらの結果は、透明基板上か、または不透明基板上に波長選択性センサを作製する柔軟性を証明している。また、これらの結果は、光がアノード電極上、またはカソード電極上に入射するようにデバイスを設計することができることを証明している。

【0158】

また、光学スタック（D B R、デフラクティブブラング反射器と呼ばれることがある）を含んでいる基板で、波長選択性フォトセンサを作製した。D B Rの透過率は約2%であった。フォトセンサを以下のように作製した：ガラス/D B R/ITO/MEH-PPV:PCBM/A1。波長選択的スペクトル応答が約2 nm帯域幅で観測された。

【0159】

また、この実施例は、狭帯域幅の波長選択性で有機フォトセンサを構築することができることを証明している。各ピクセルが異なる検知プロフィールを有するそのようなフォトダイオードアレイまたは2Dマトリックスを造ることによりフラットパネル分光計が形成される。これらの種類のデバイスは画像検知、分光写真、生物物理学、および生物医学の用途に大きな可能性を有する。

【図面の簡単な説明】

本発明をさらに図面を参照しつつ記載することにする。

【図1】

回路に組み立てられた本発明の電圧で切替え可能なフォトダイオード10の概略的な断面図である。光電流は、そのループに挿入された電流計または読出しデバイスにより読み出すことができる。

(61)

【図2】

逆配置の電圧で切替え可能なフォトダイオード20の概略的な断面図であり、その逆配置は、活性層の自由表面と接触される透明電極を有する構造を示す。

【図3】

電圧で切替え可能なフォトダイオードのx-yアドレス指定可能な受動マトリクスで作成される2Dイメージセンサ30の概略的な分解組立図である。

【図4】

カラーフィルタパネルに結合されたx-yアドレス指定可能なフォトダイオードマトリクスで形成されるフルカラーイメージセンサ40の概略的な分解組立図である。

【図5】

各フルカラー画素が700 nm、600 nmおよび500 nmのような異なる長波長のカットオフを有する3つの光電性材料で形成される、x-yアドレス指定可能なフォトダイオードマトリクスで形成されるフルカラーイメージセンサ50の概略的な分解組立図である。

【図6】

ITO/MEH-PPV/Caデバイスにおいて、光電流をバイアス電圧の関数として示すグラフである。

【図7】

PANI-CSAおよびPEDT-PSSA導電性ポリマー電極の透過特性のグラフであり、人間の眼の可視応答V(λ)も示す。

【図8】

ITO/MEH-PPV:PCBM/A1フォトダイオードの光電流(丸印)および暗い場所での電流(実線)のグラフである。光電流は、約10 mW/cm²の強度の白色光において得られた。

【図9】

暗い場所(丸印)および633 nmで約10 mW/cm²において照明される(四角印)ITO/P3OT/Auフォトダイオードの電流電圧特性のグラフである。

(62)

【図10】

暗い場所（線）および室内光で照明される（丸印）の 7×40 フォトダイオードマトリクスからの行電極と列電極との間で測定された電流-電圧特性のグラフである。

【図11】

7×40 フォトダイオードマトリクス用の駆動方式の概略図である。この図は、ITO/MEH-PPV:PCBM/Ag切替え式フォトダイオードに関して記載される。

【図12】

P30Tで形成された電圧で切替え可能なフォトダイオードの光応答のグラフである。

【図13A】

スペクトル応答が人間の眼の応答、 $V(\lambda)$ をシミュレーションしている電圧で切替え可能なフォトダイオードの光応答のグラフである。

【図13B】

図13Aに対応する長波長通過フィルタと可視応答、 $V(\lambda)$ との透過性のグラフである。

【図14】

-2Vで動作する太陽光遮断型（solar blind）紫外線検出器のスペクトル応答のグラフである。比較のために、ITO/ガラス基板上のMEH-PPV:C60フォトダイオードの光応答と、UV-増強型Siフォトダイオードの光応答とがプロットされる。

【図15A】

PTVフォトダイオードの応答のグラフである。

【図15B】

カラーフィルタパネルと結合されたPTVフォトダイオードから作成されたR、G、Bフォトセンサの光応答のグラフである。

【図15C】

図15A及び図15Bのグラフに示されたデータを生成する際に用いられる力

(63)

ラーフィルタの透過性のグラフである。

【図16A】

PPV(白抜き四角)、PDHPV(白抜き丸)およびPTV(黒丸)で形成されるフォトダイオードの正規化されたスペクトル応答のグラフである。

【図16B】

図16Aのダイオード応答から導かれる赤色、緑色および青色検出のグラフである。

【図17】

PPVで形成されたフォトダイオードの暗い場所および照明下におけるI-V応答を示すグラフである。

【図18】

ドナー／アクセプタヘテロ接合構造を有するフォトダイオードの暗い場所および照明下におけるI-V応答を示すグラフである。

【図19】

8mW/cm²の広帯域白色光(400~700nm)下でのP3HTフォトダイオードの暗い場所での電流(黒丸)および光電流(白抜き丸)のグラフである。

【図20A】

有機半導体で形成されたリニアフォトダイオードアレイの概略的な断面図である。

【図20B】

有機半導体で形成されたリニアフォトダイオードアレイの概略的な断面図である。

【図21】

有機フォトダイオードアレイを駆動するために用いられる回路の略図である。

【図22A】

2. 5インチ長に渡る100画素のP3OTリニアフォトダイオードアレイにより達成される赤色画像を示す。

【図22B】

(64)

2. 5インチ長に渡る100画素のP3OTリニアフォトダイオードアレイにより達成される緑色画像を示す。

【図22C】

2. 5インチ長に渡る100画素のP3OTリニアフォトダイオードアレイにより達成される青色画像を示す。

【図22D】

2. 5インチ長に渡る100画素のP3OTリニアフォトダイオードアレイにより達成されるフルカラー画像を示す。

【図23】

1×102ポリマーフォトダイオードアレイで形成される光ビームアナライザのグラフである。

【図24】

可撓性のリニアフォトダイオードアレイで測定されたGaN LEDからの光放出の角度分布のグラフである。

【図25】

P3OTフォトダイオードアレイで形成された分光器 (spectrographer) の概略図である。

【図26】

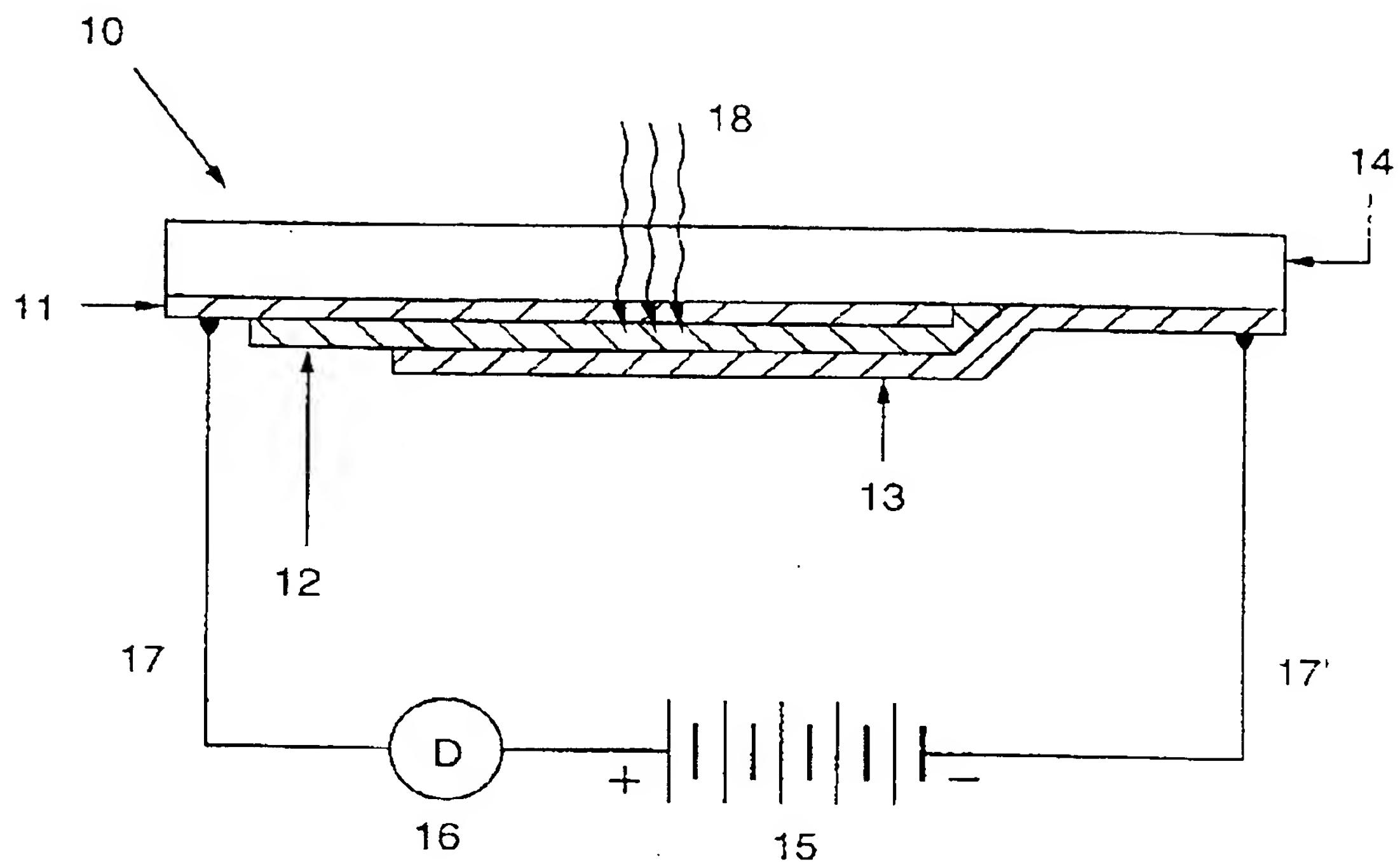
図25の分光器で測定されたPPV薄膜の透過スペクトルのグラフである。

【図27】

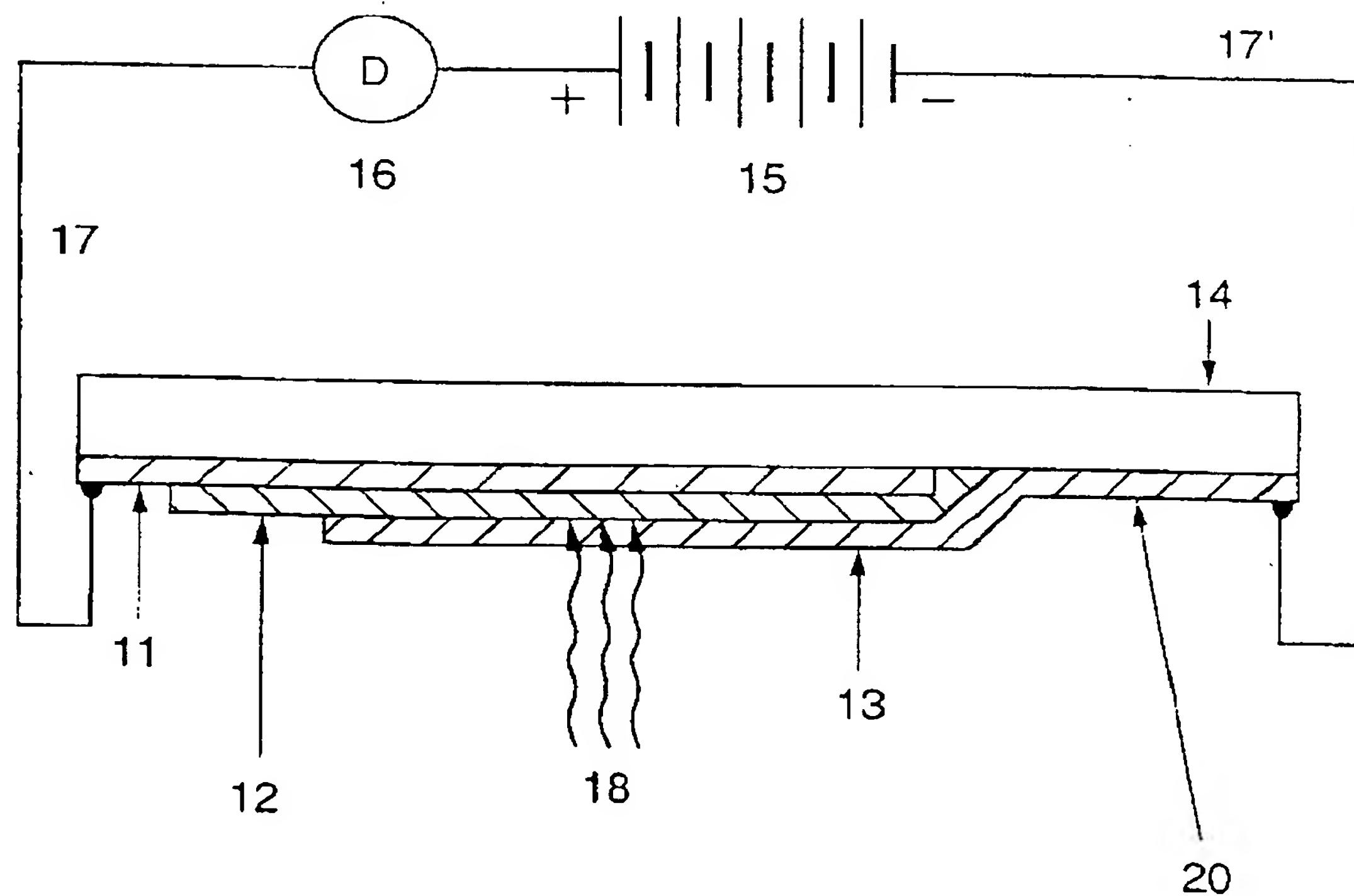
マイクロキャビティ (光学エタロン) 構造における有機フォトセンサのスペクトル応答のグラフである。

(65)

【図1】

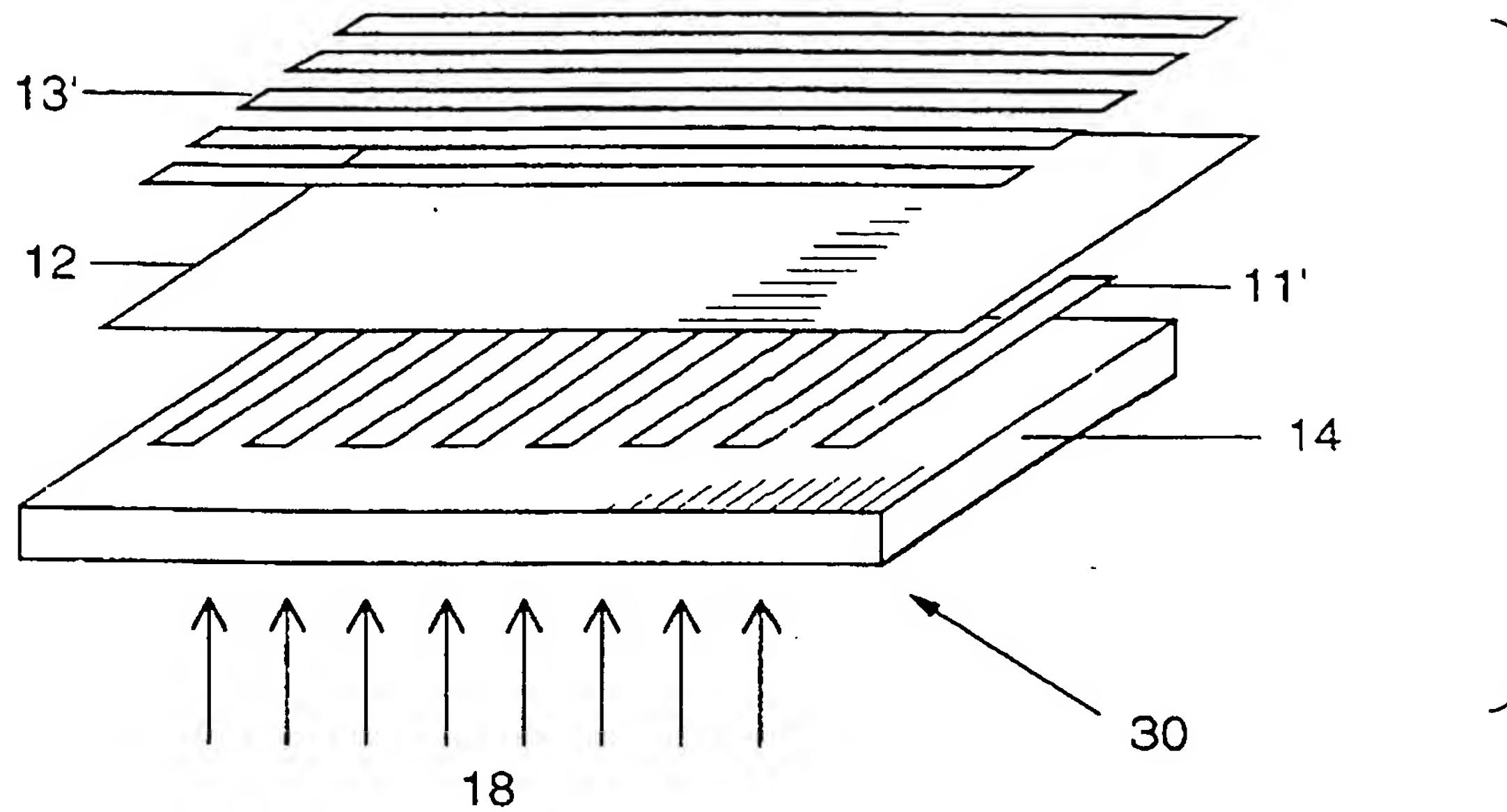


【図2】

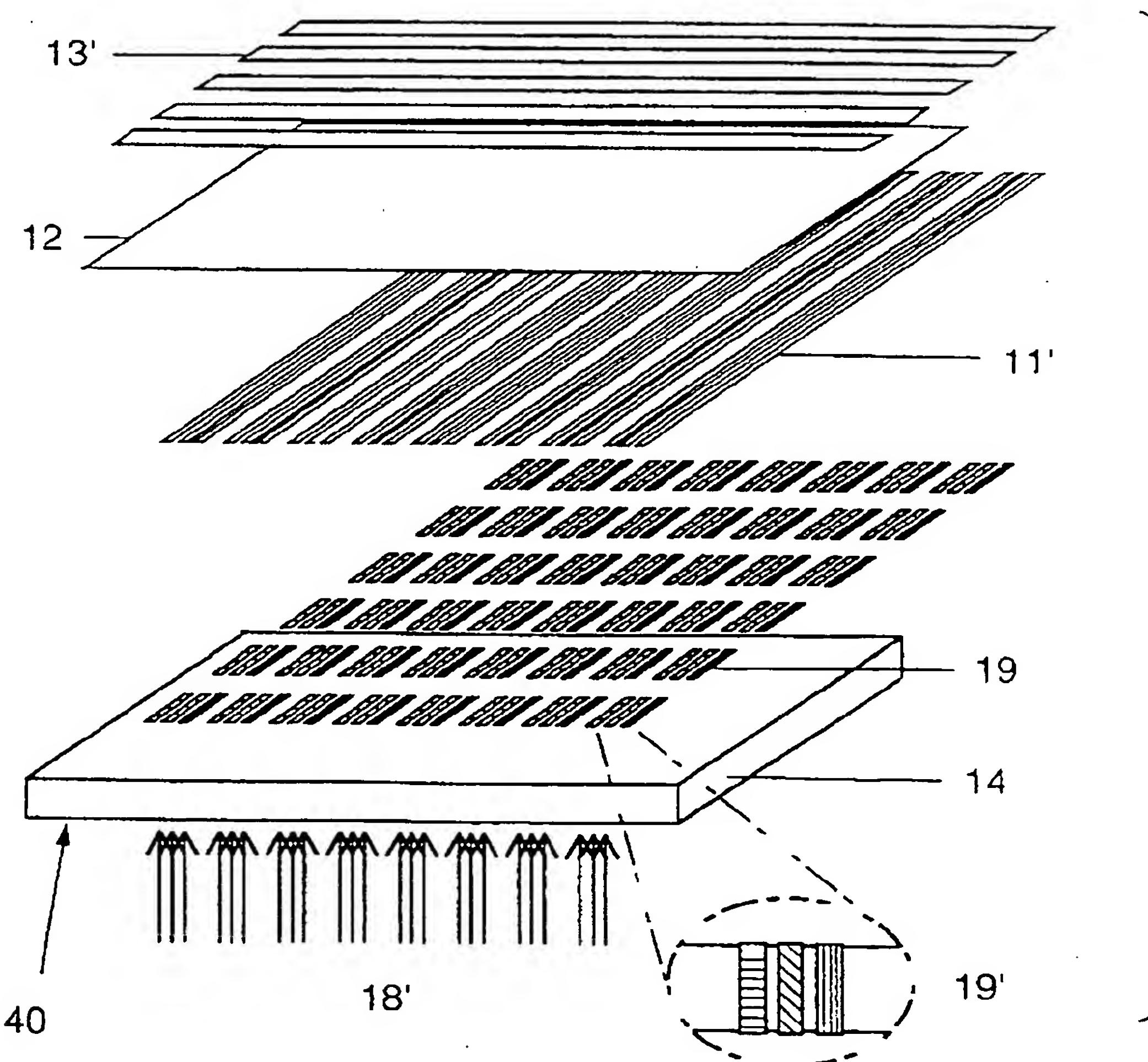


(66)

【図3】

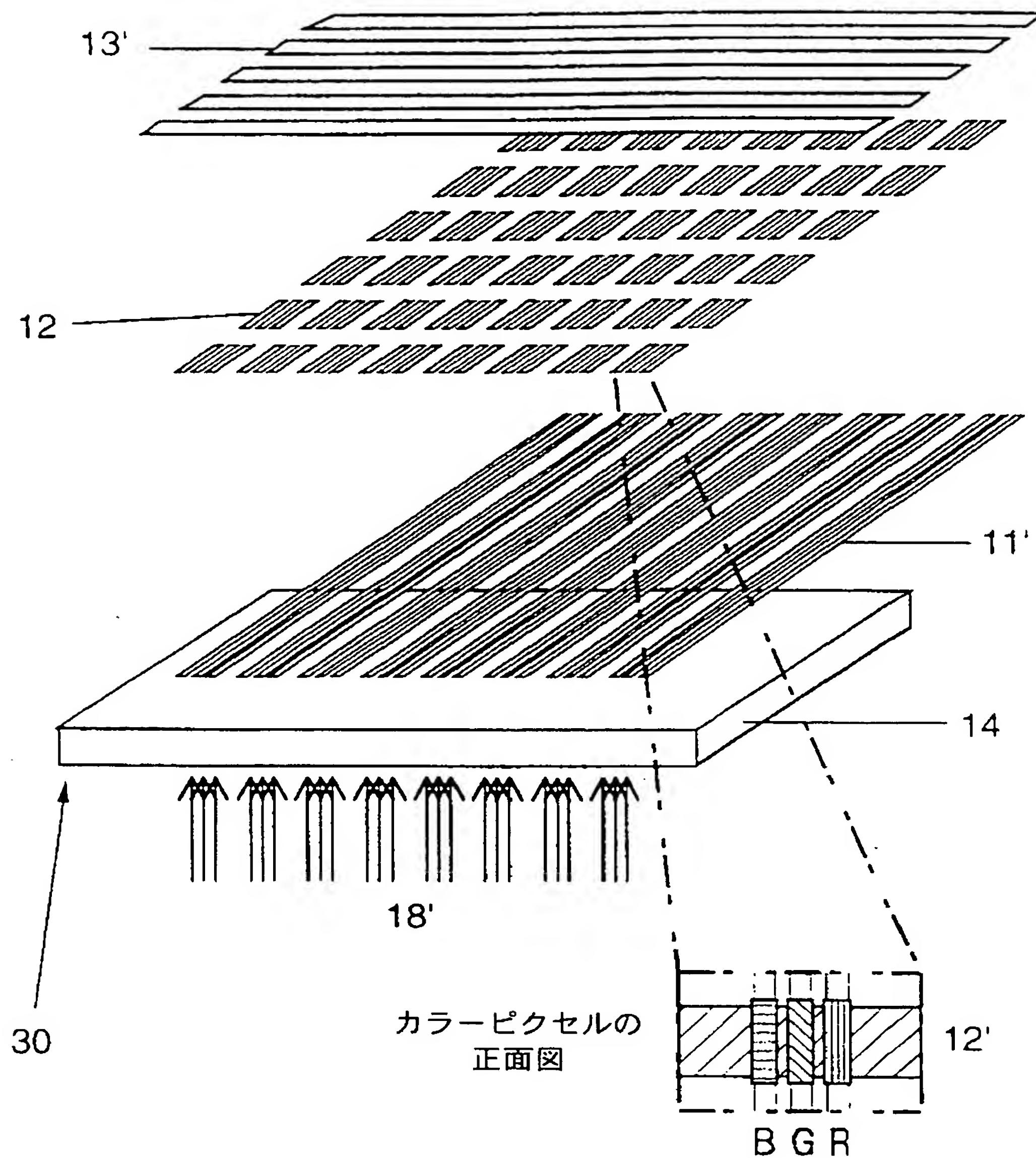


【図4】



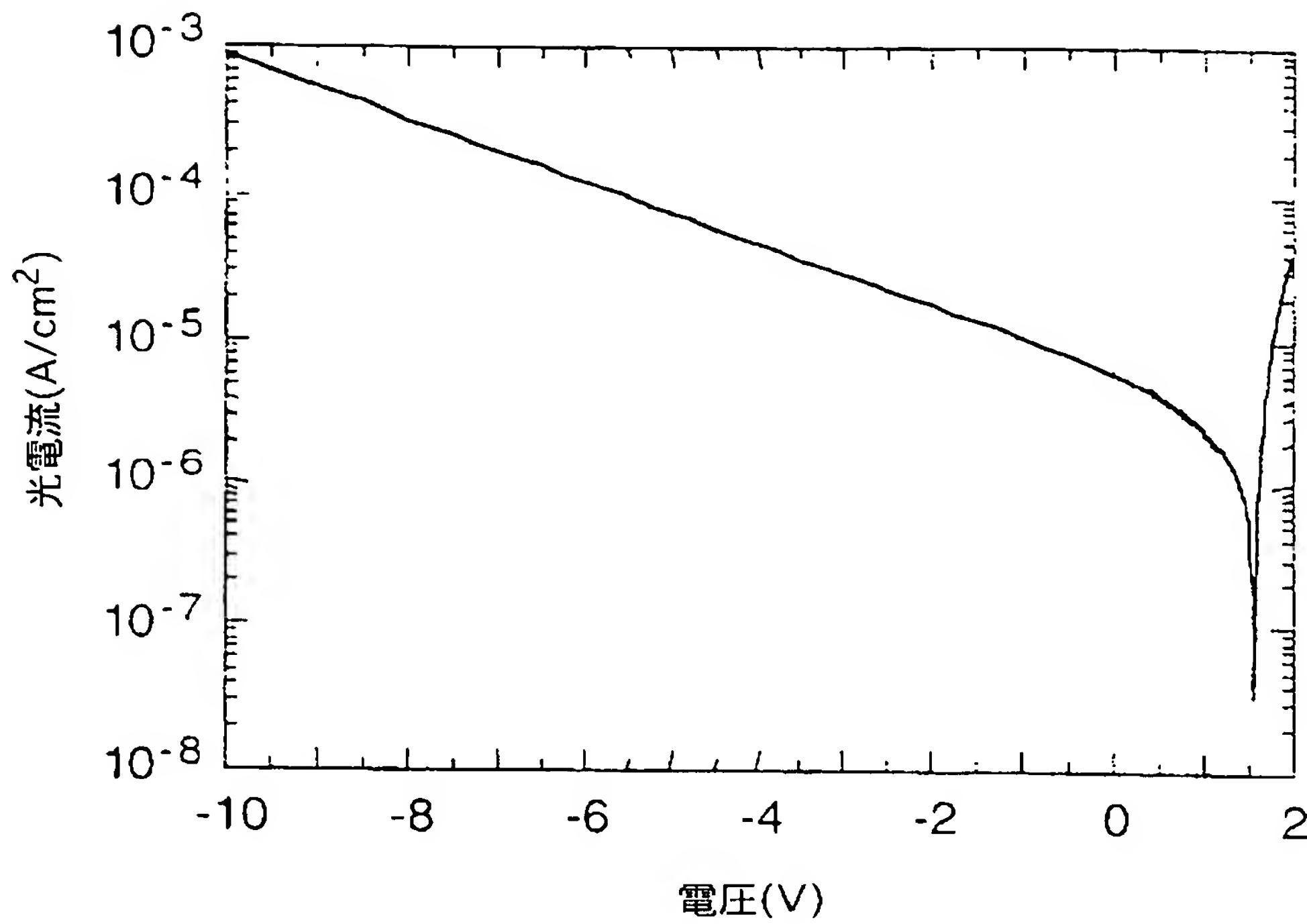
(67)

【図5】

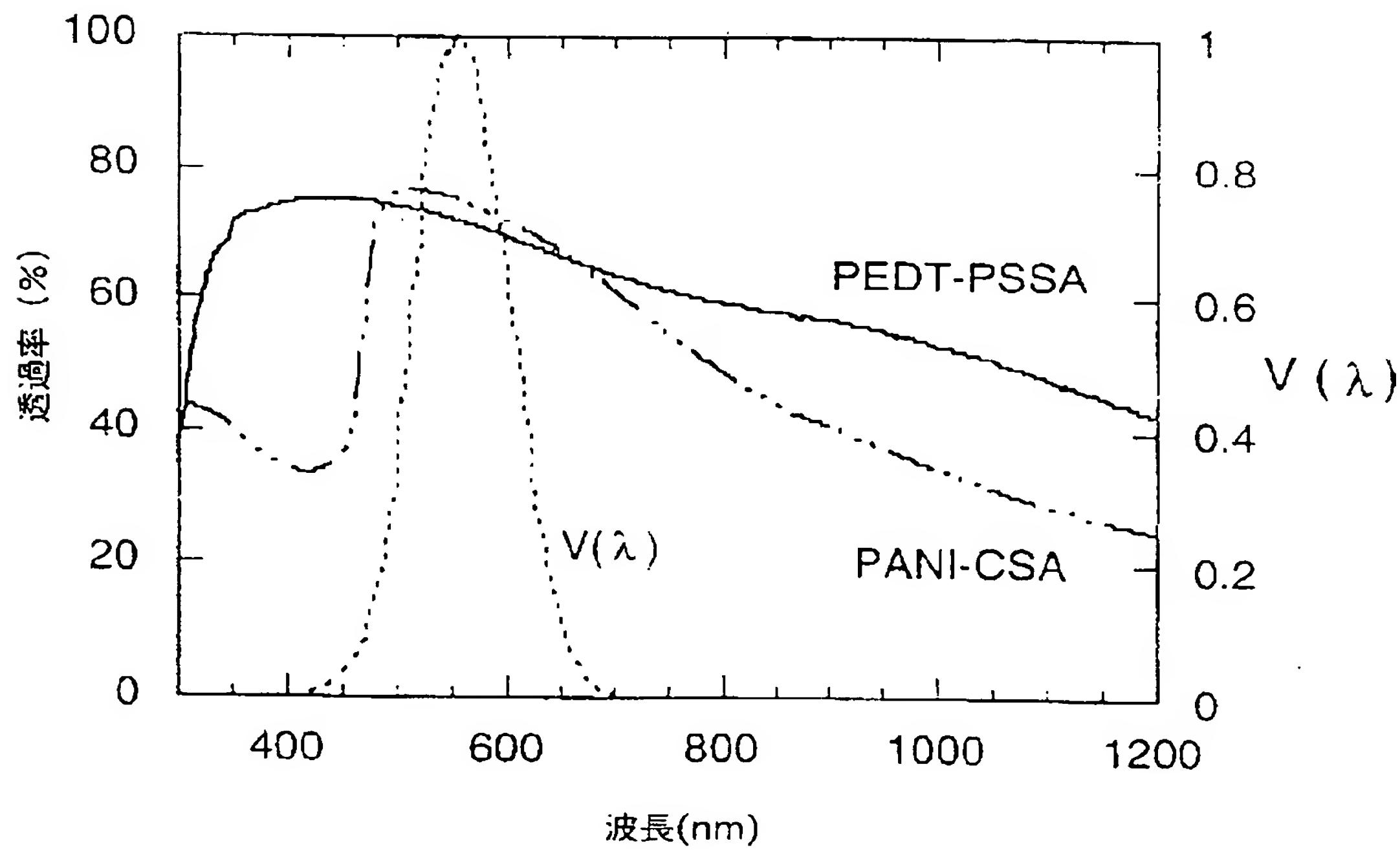


(68)

【図6】

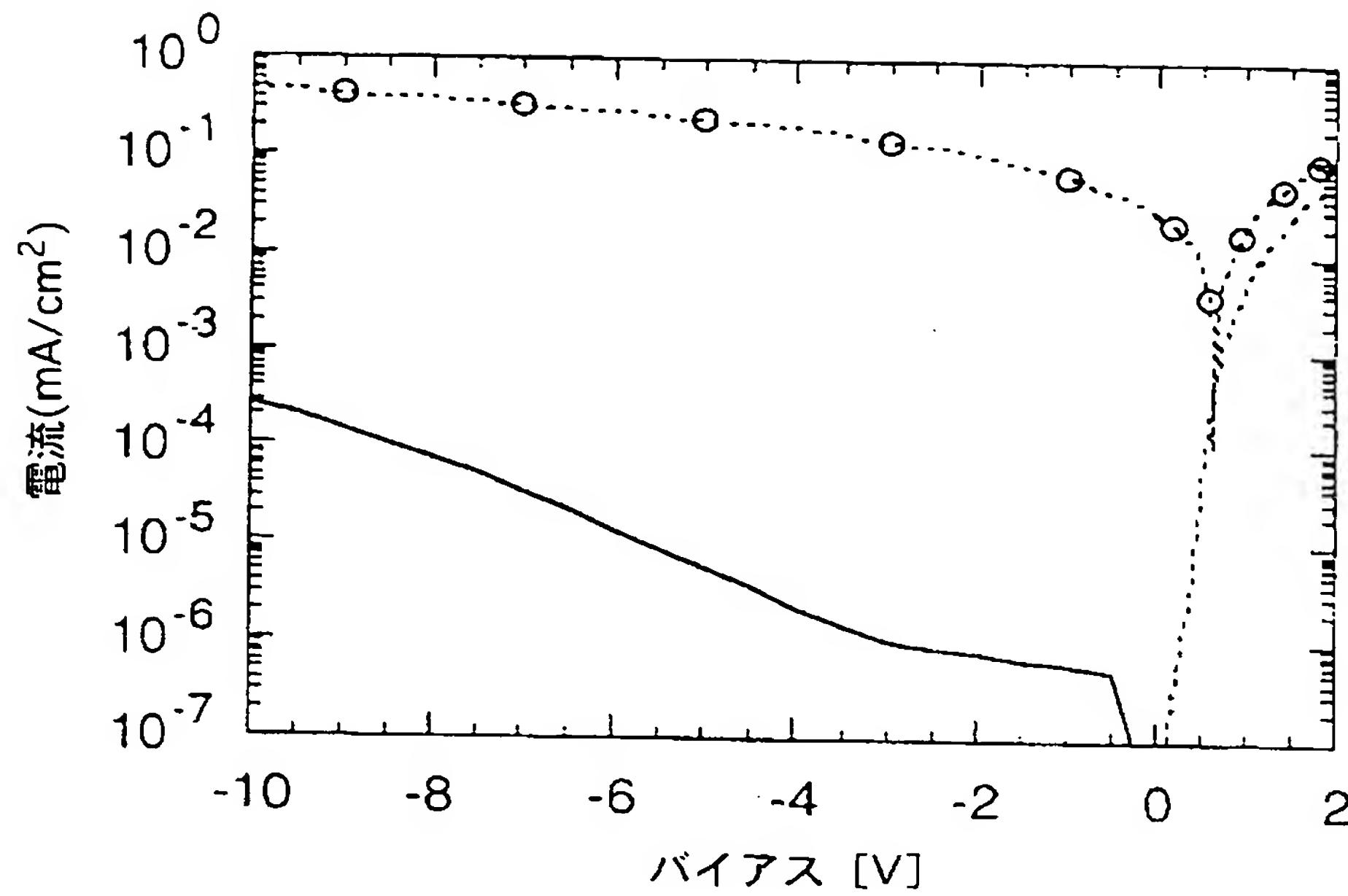


【図7】

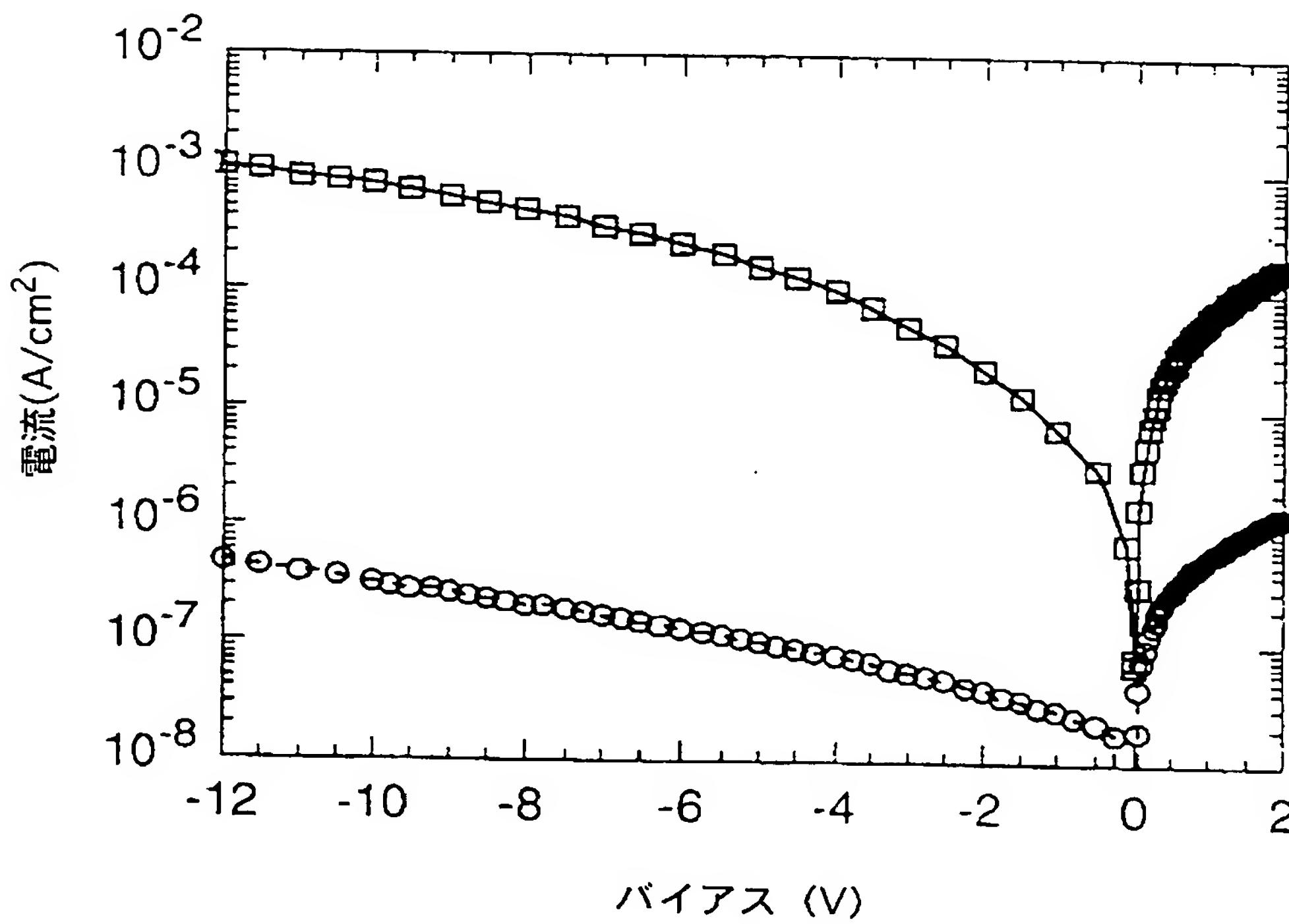


(69)

【図8】

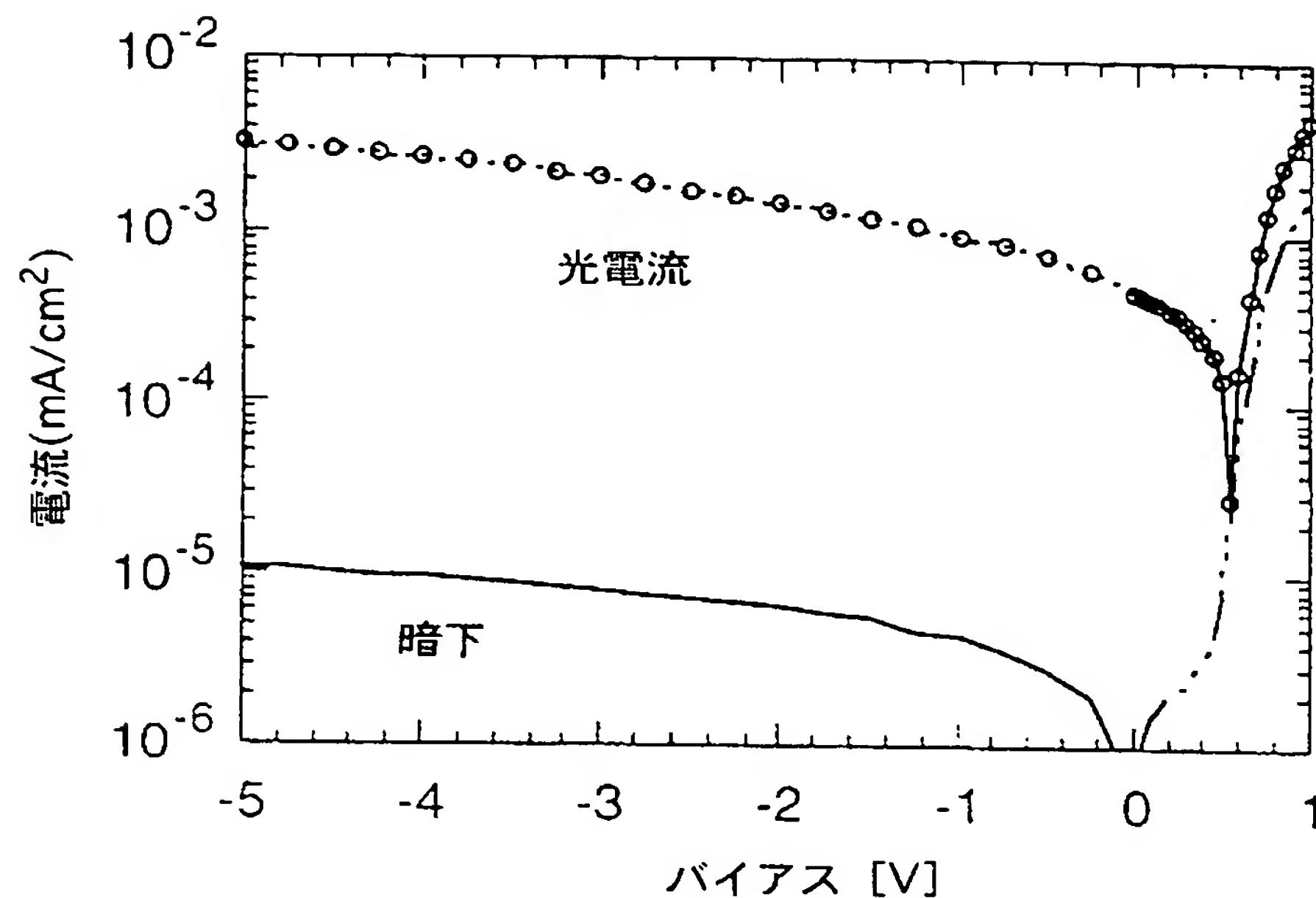


【図9】



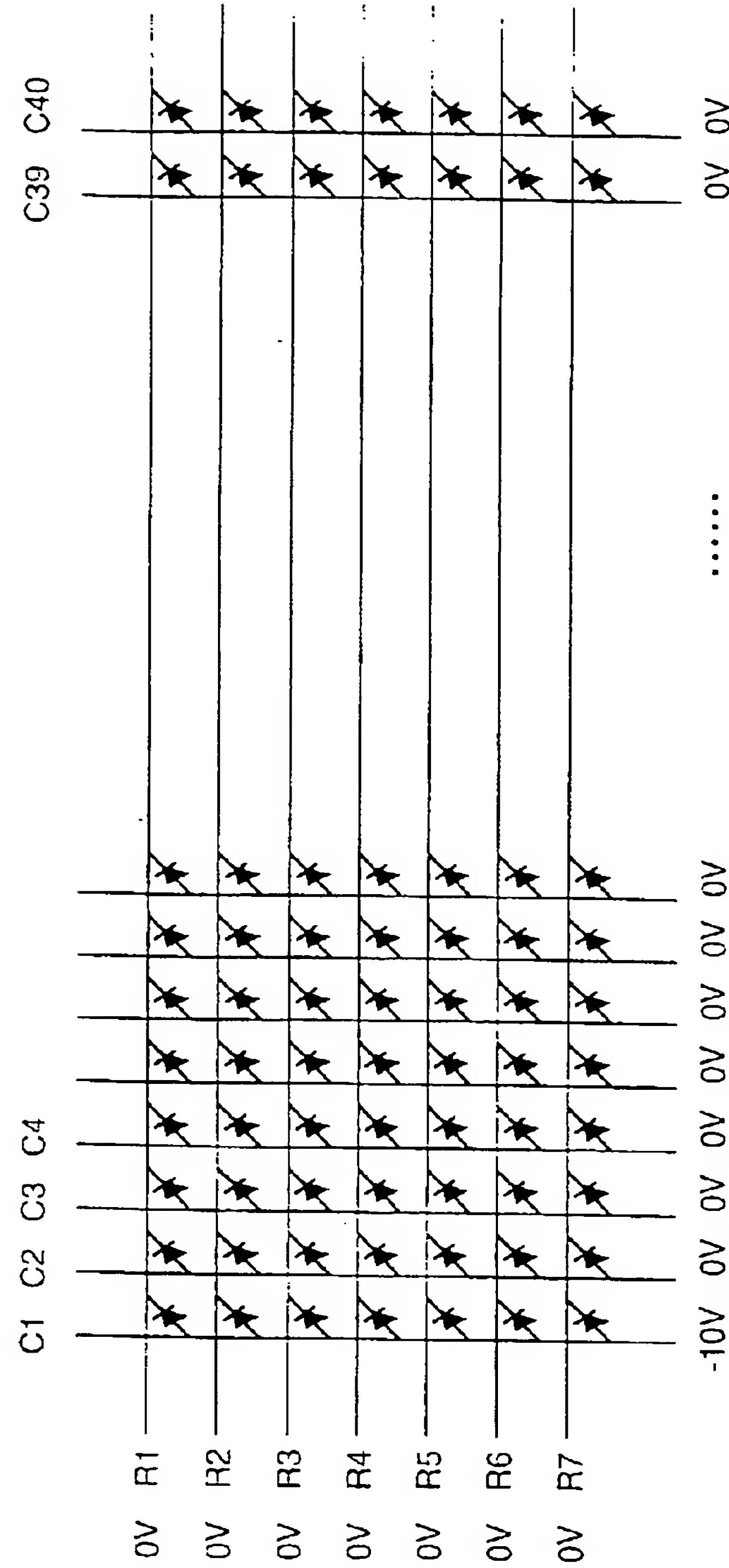
(70)

【図10】



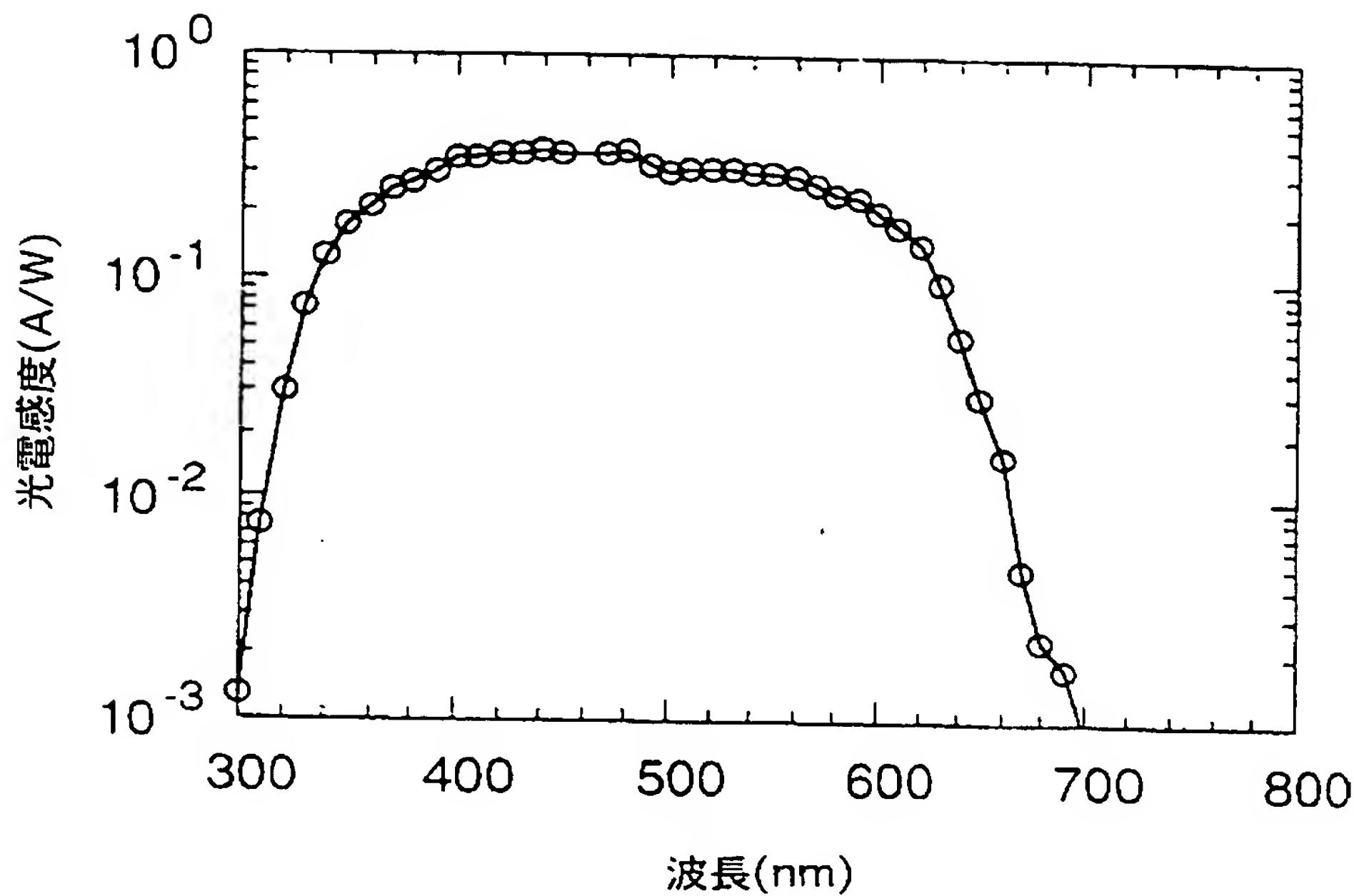
(71)

【図11】

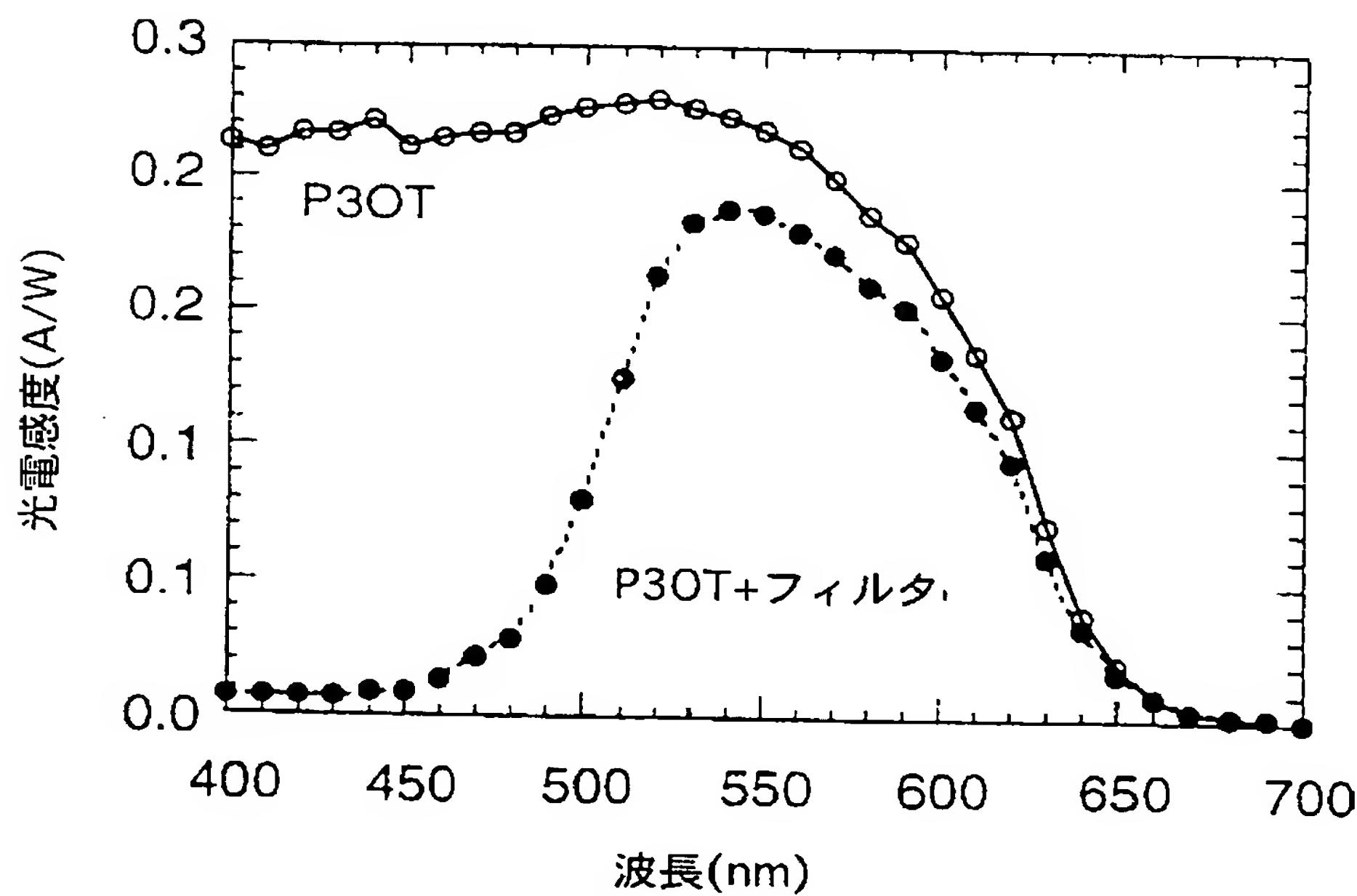


(72)

【図12】

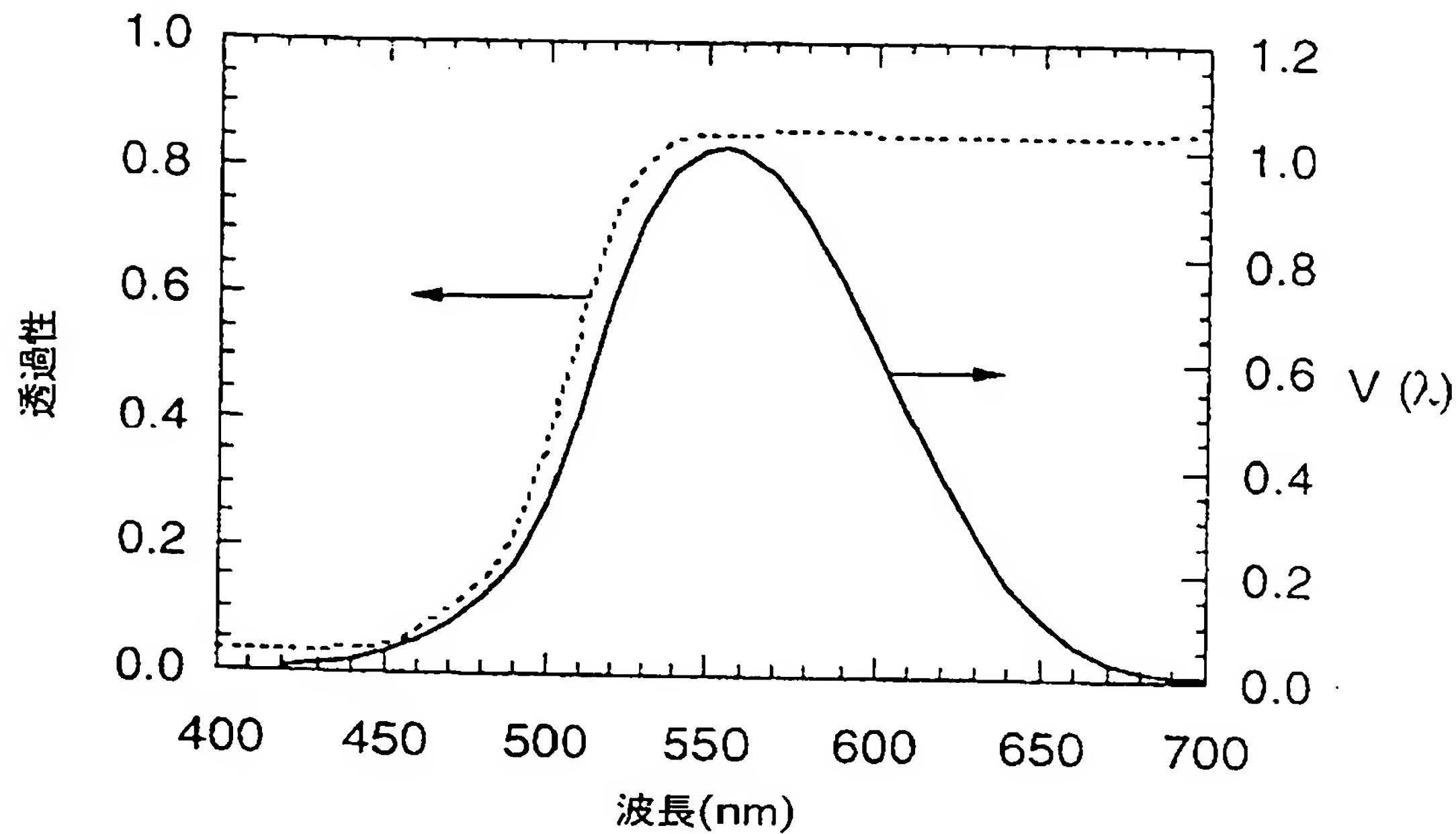


【図13A】

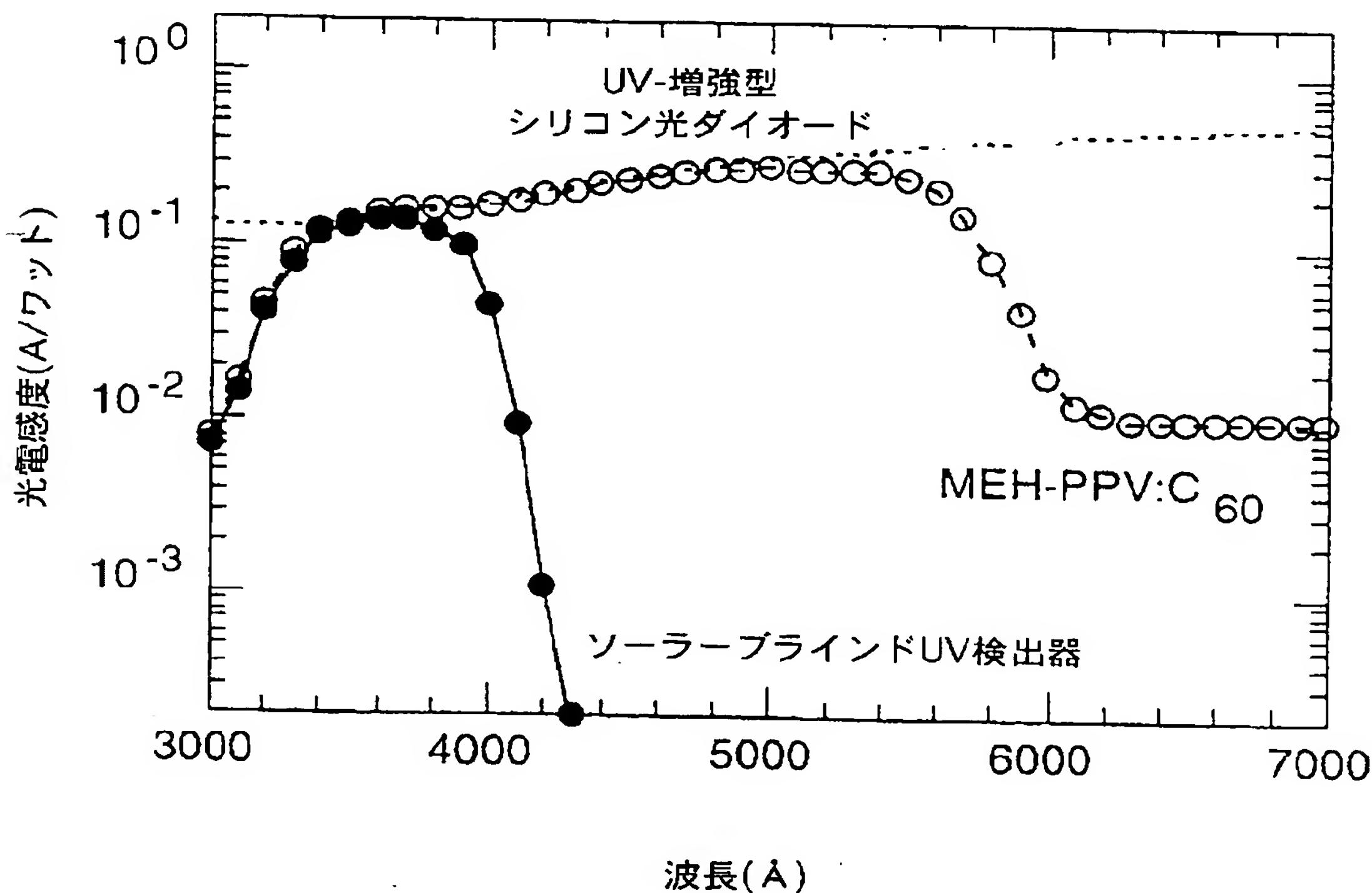


(73)

【図13B】

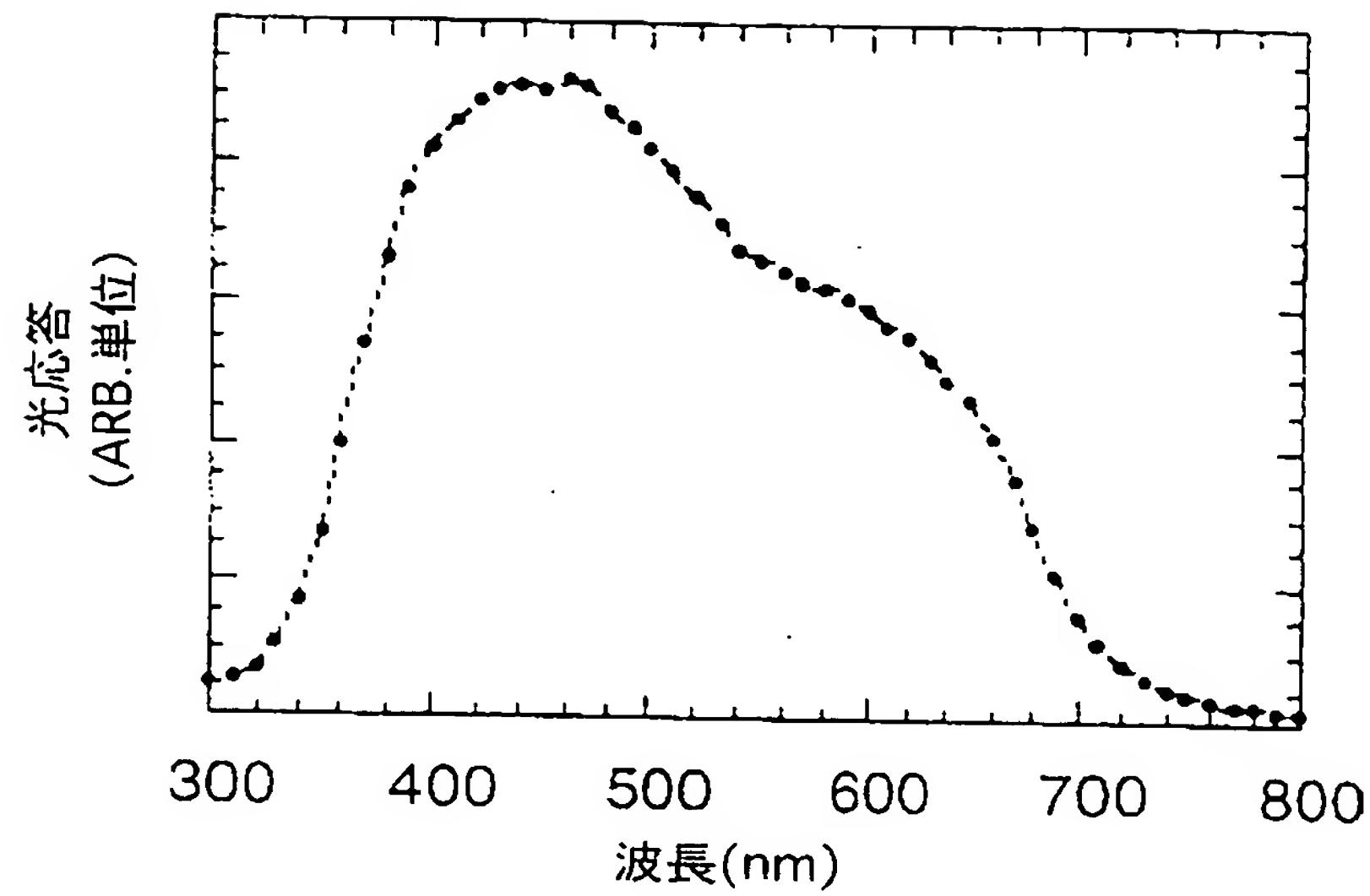


【図14】

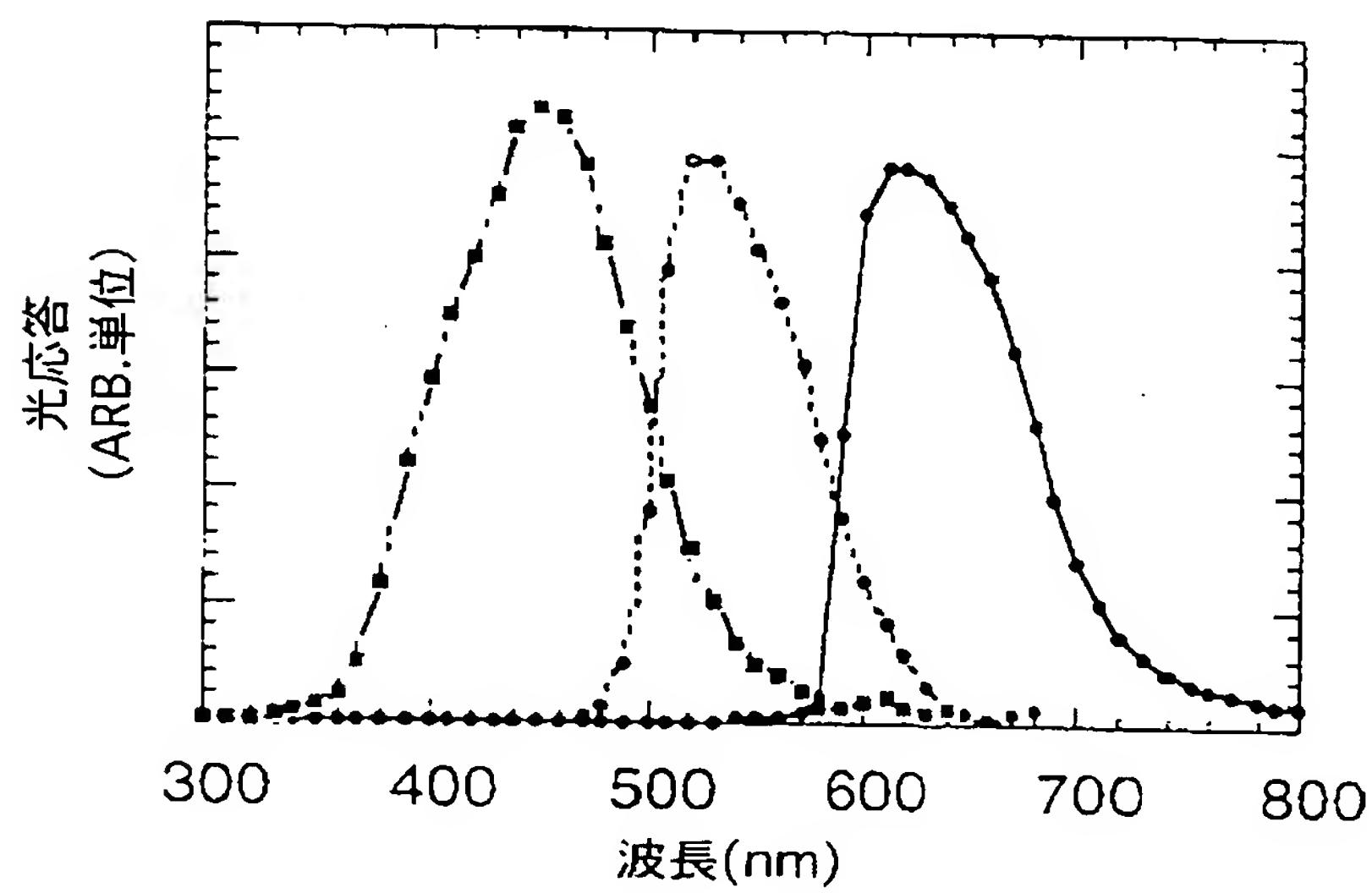


(74)

【図15A】

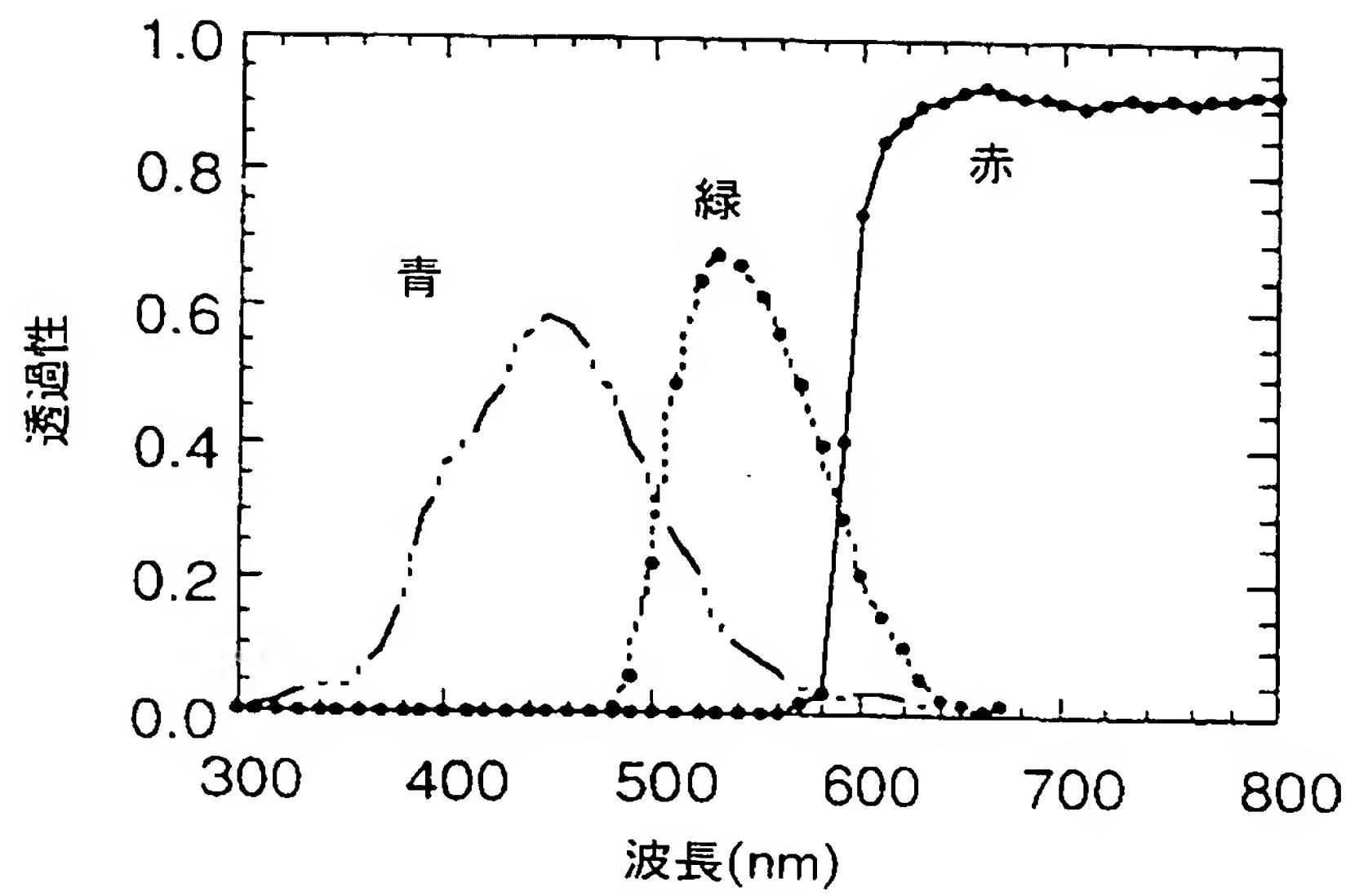


【図15B】

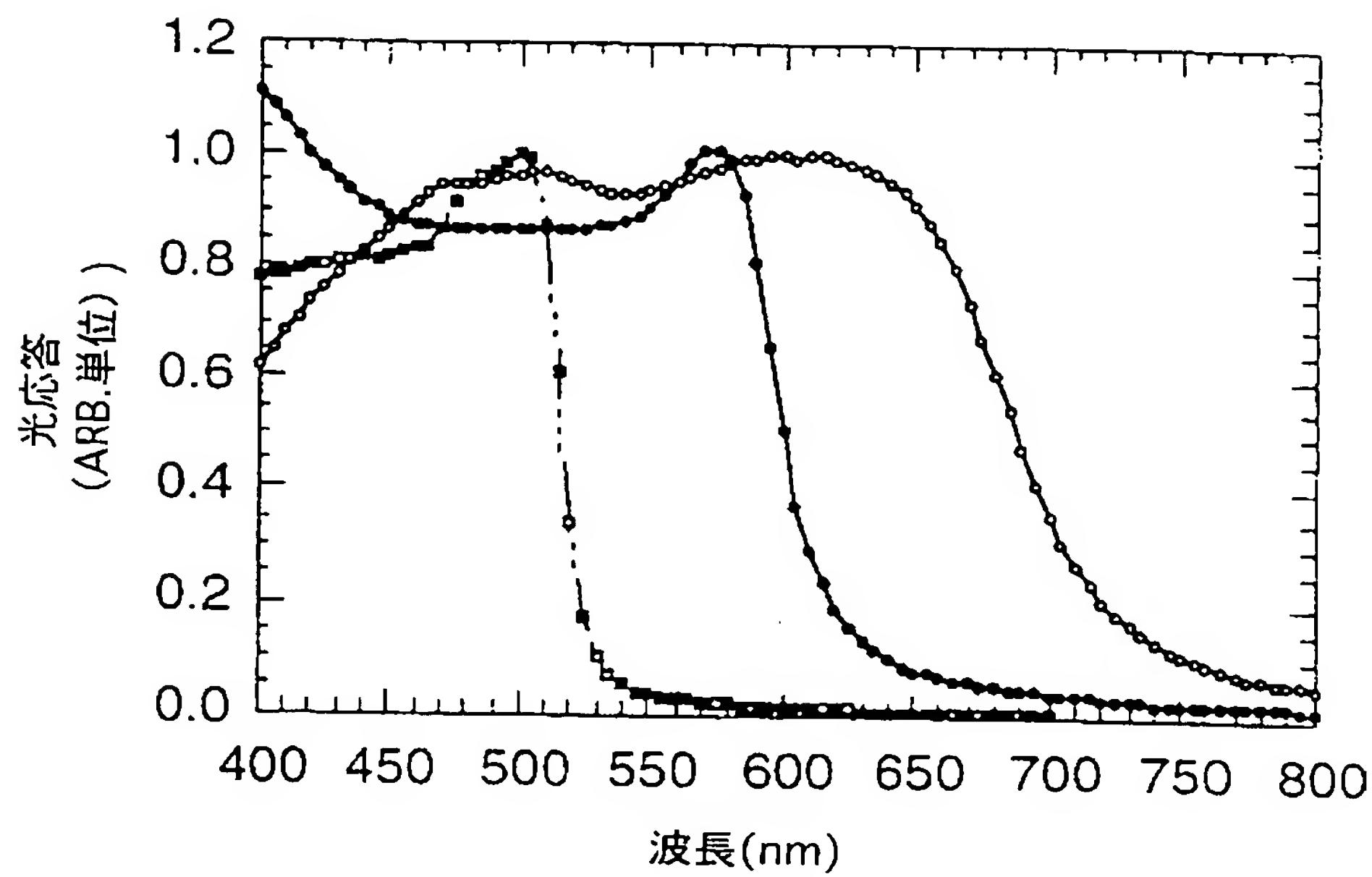


(75)

【図15C】

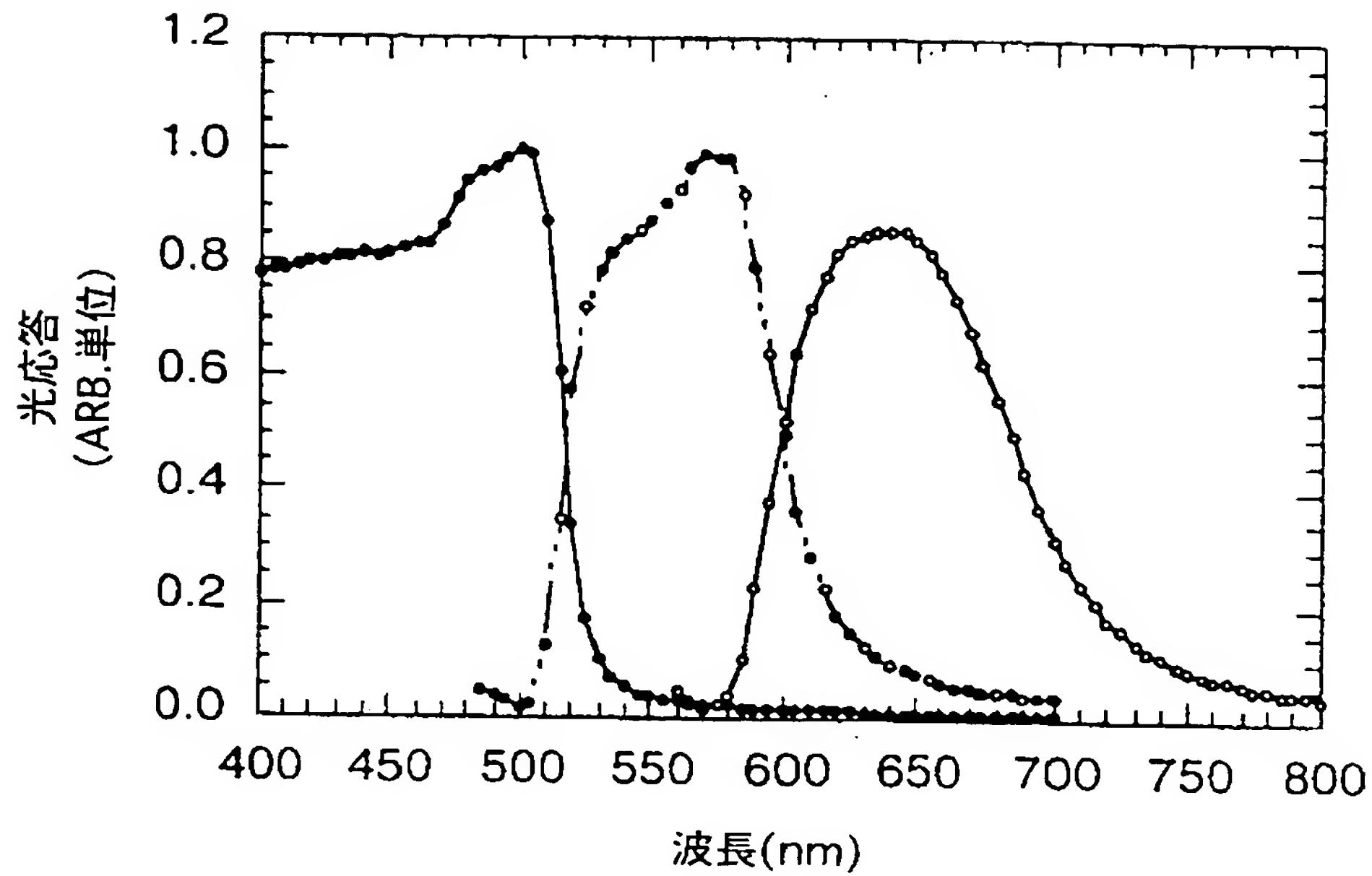


【図16A】

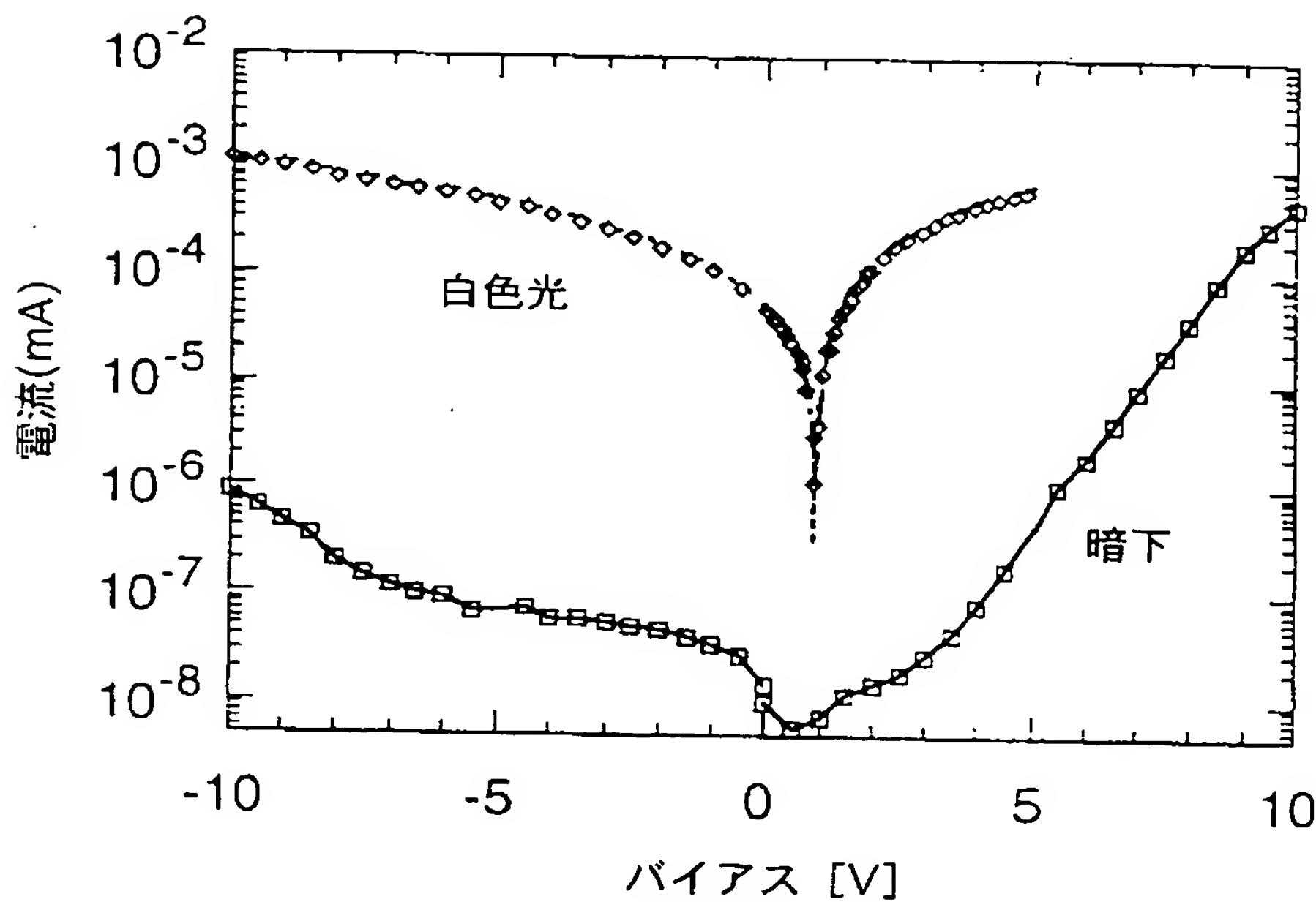


(76)

【図16B】

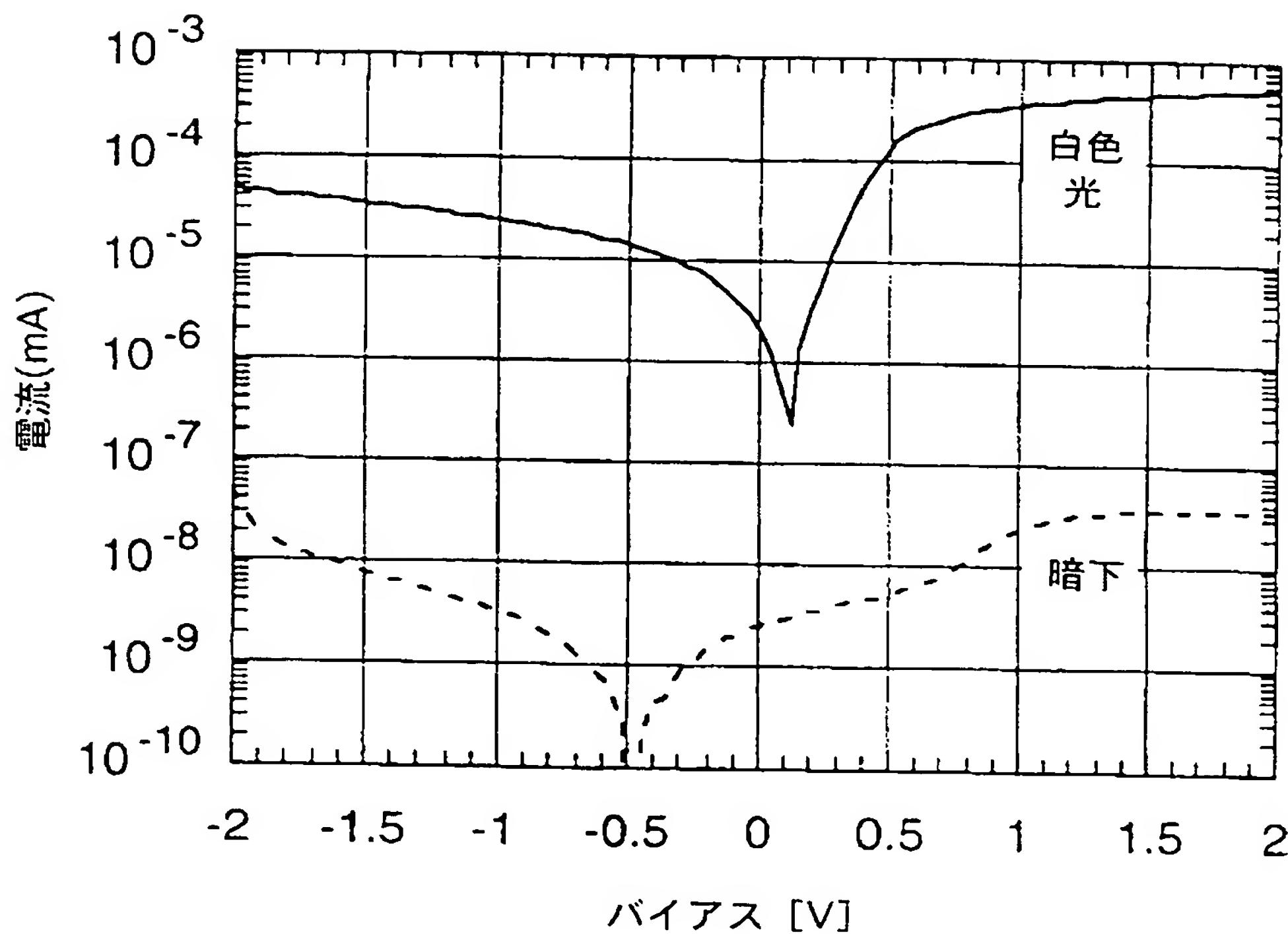


【図17】

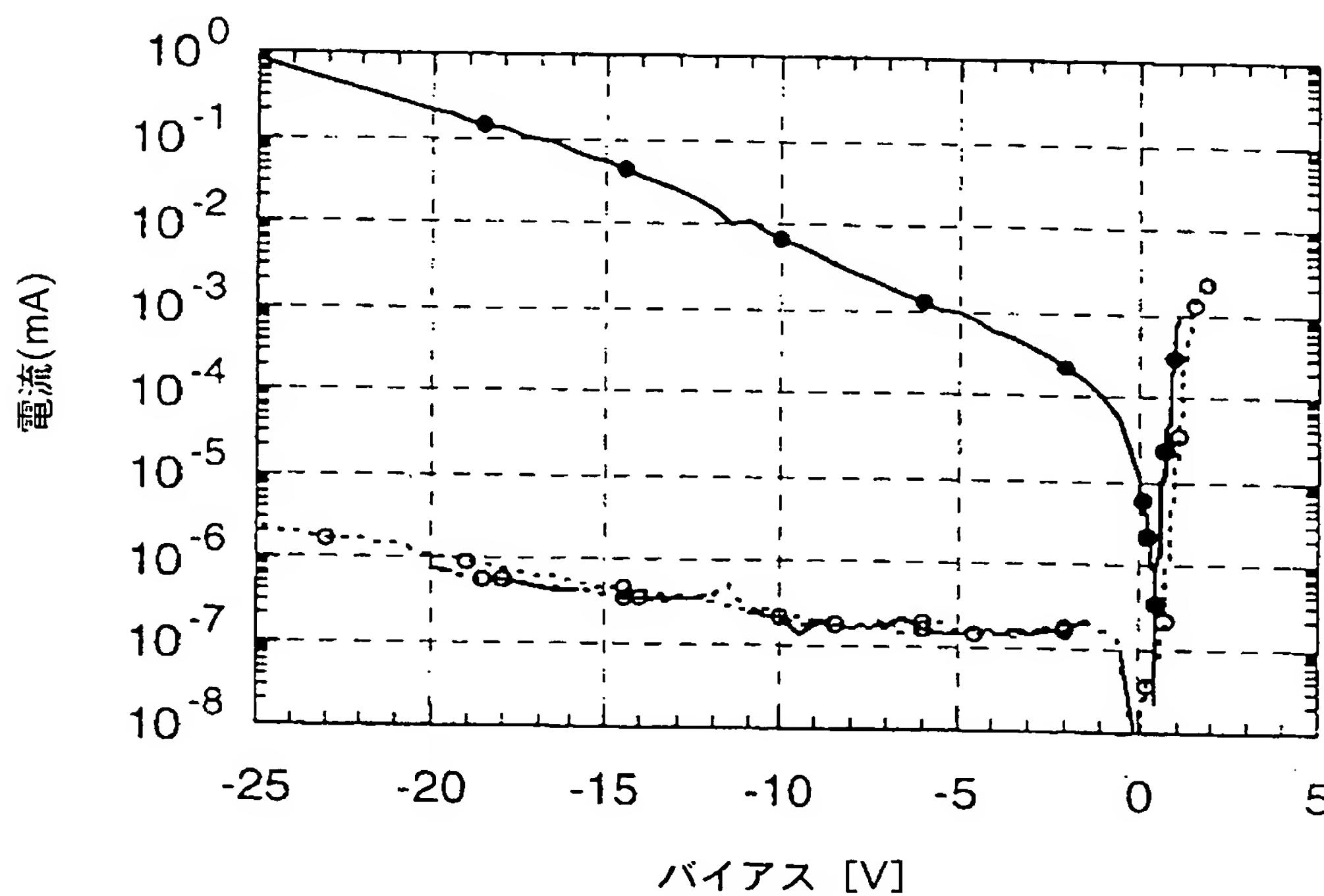


(77)

【図18】

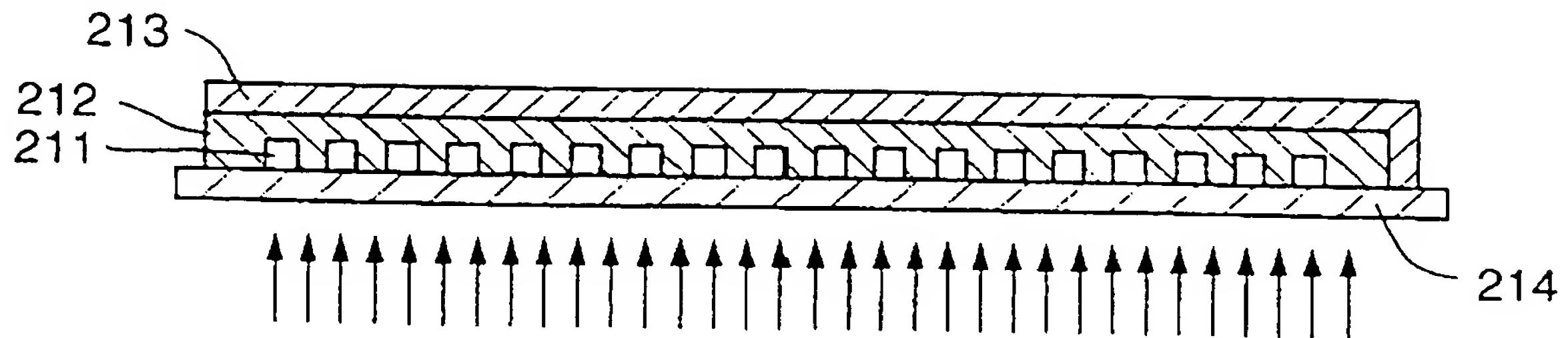


【図19】

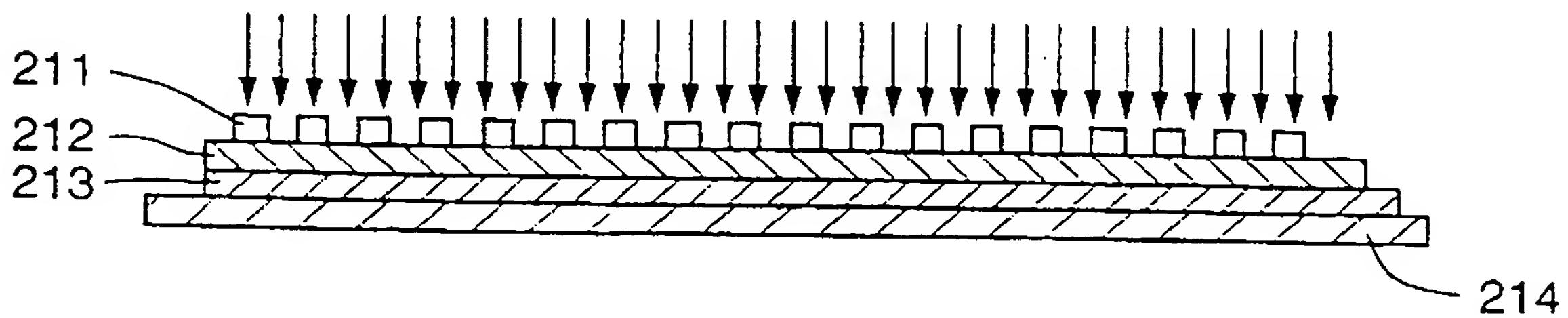


(78)

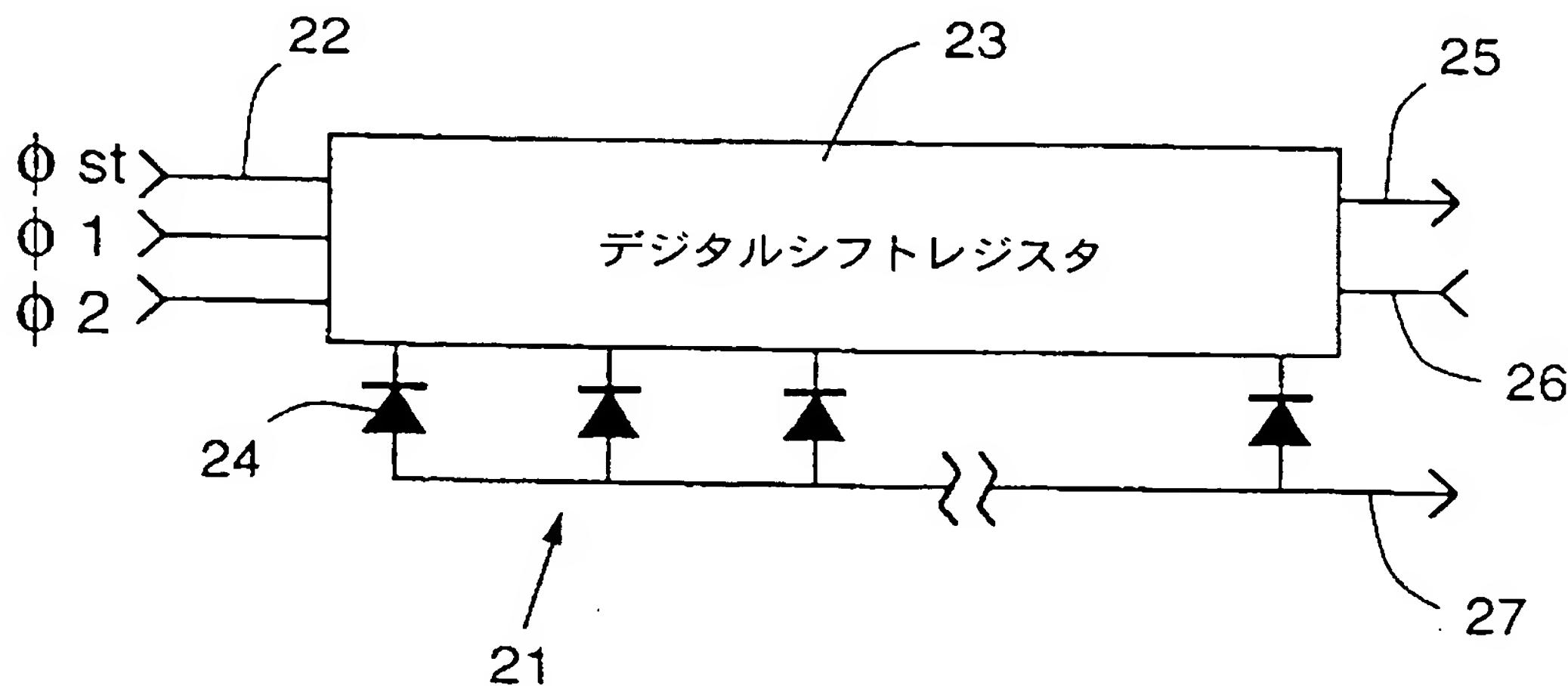
【図20A】



【図20B】



【図21】



(79)

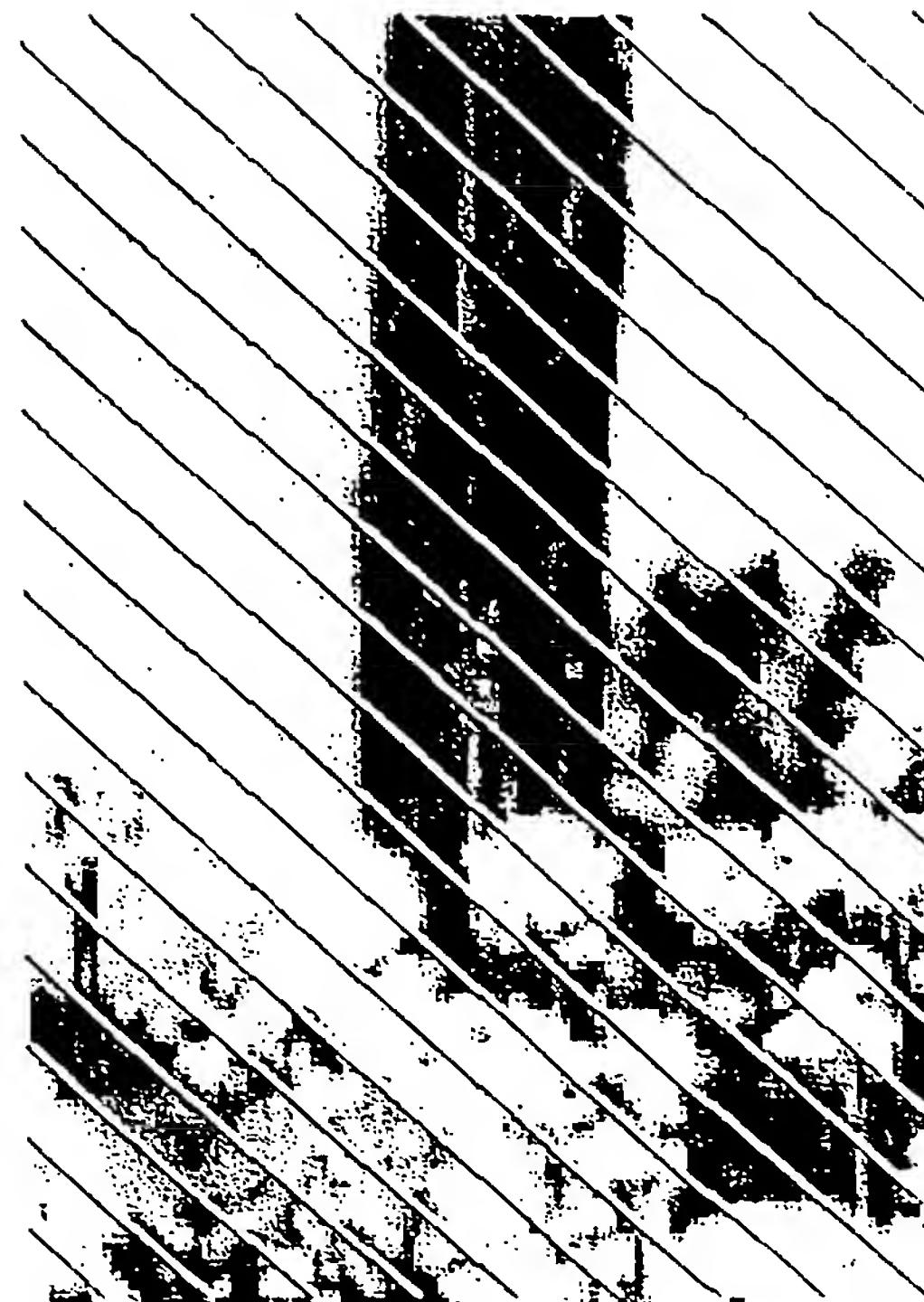
【図22A】



赤

(80)

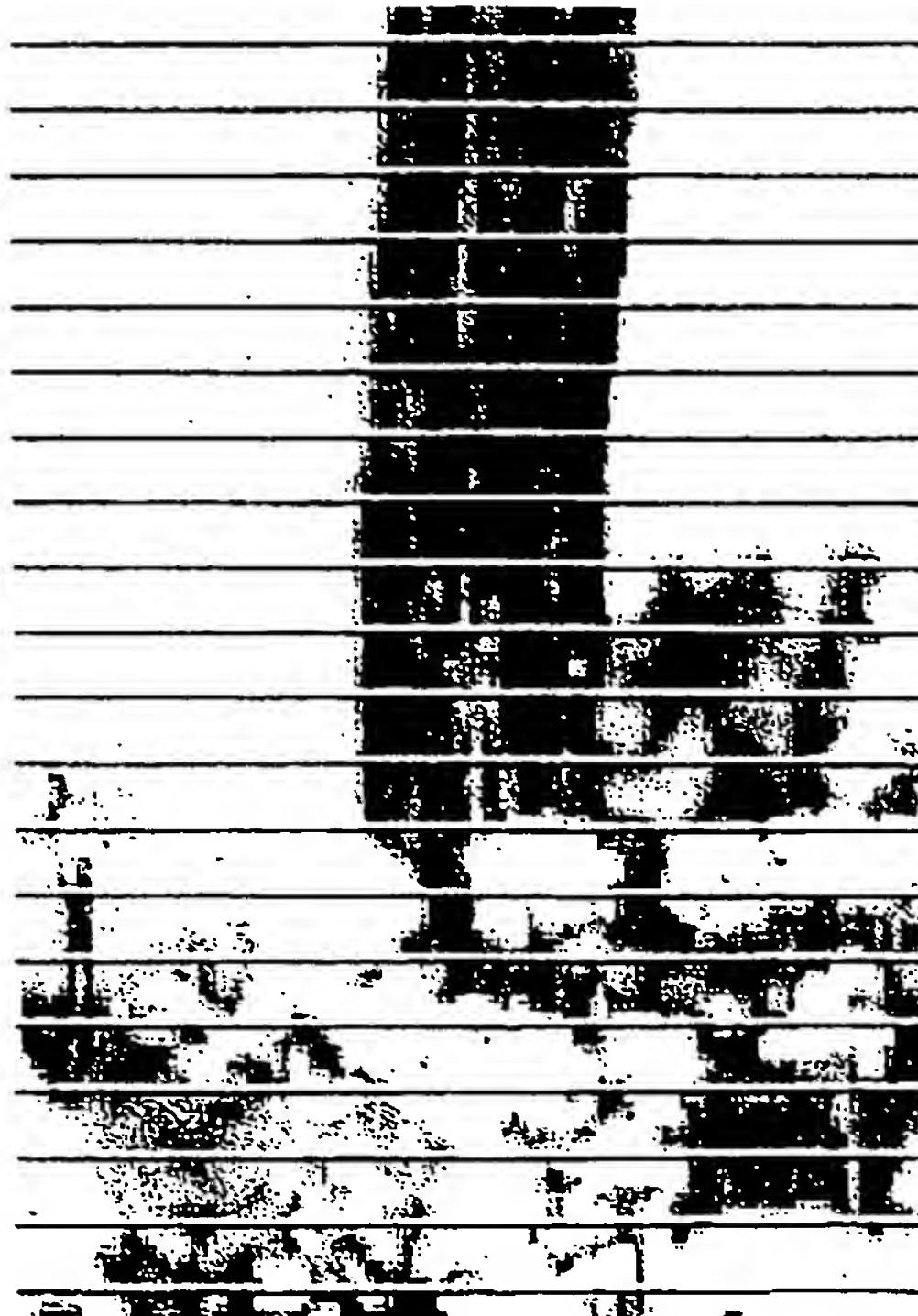
【図22B】



緑

(81)

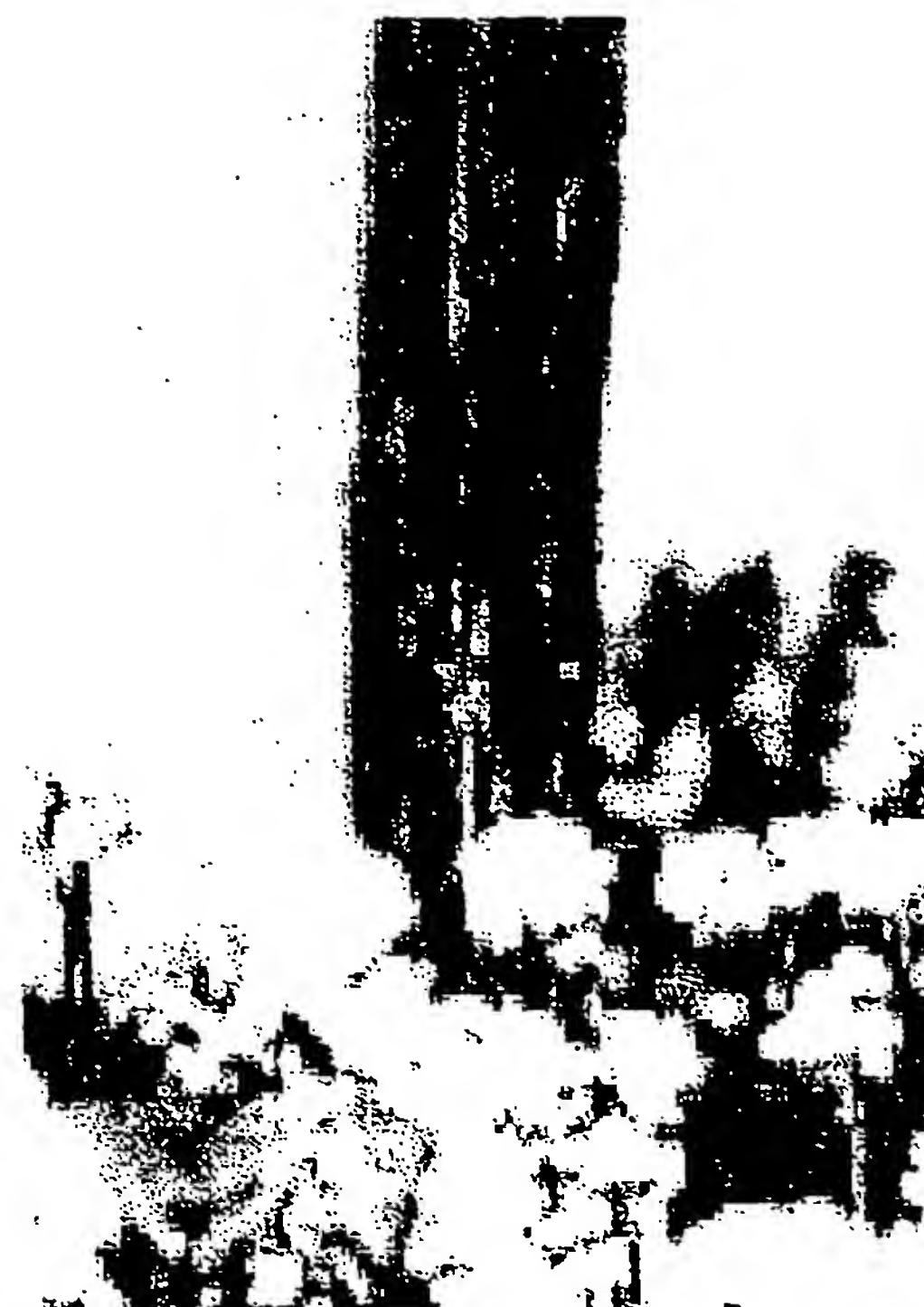
【図22C】



青

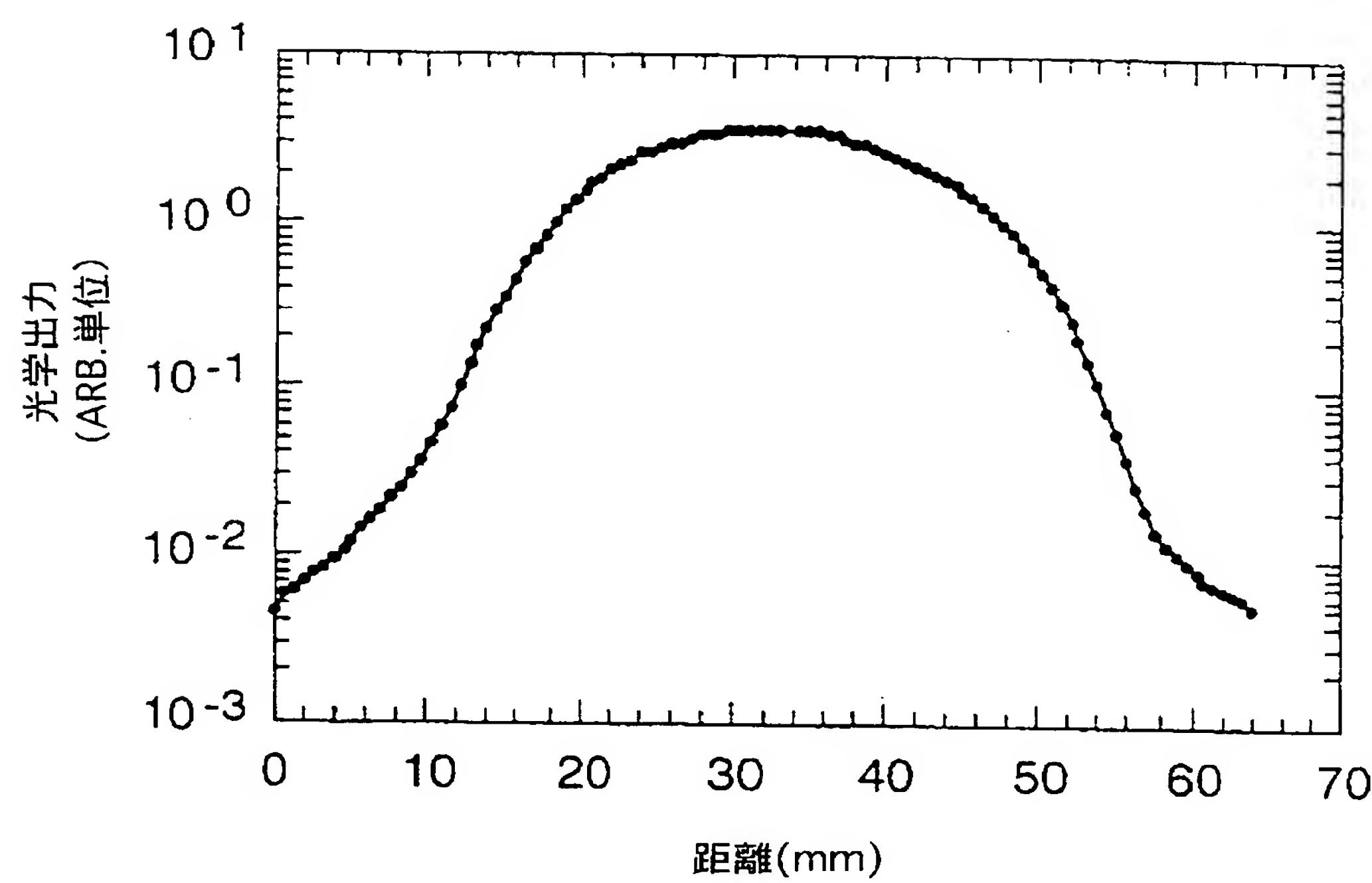
(82)

【図22D】



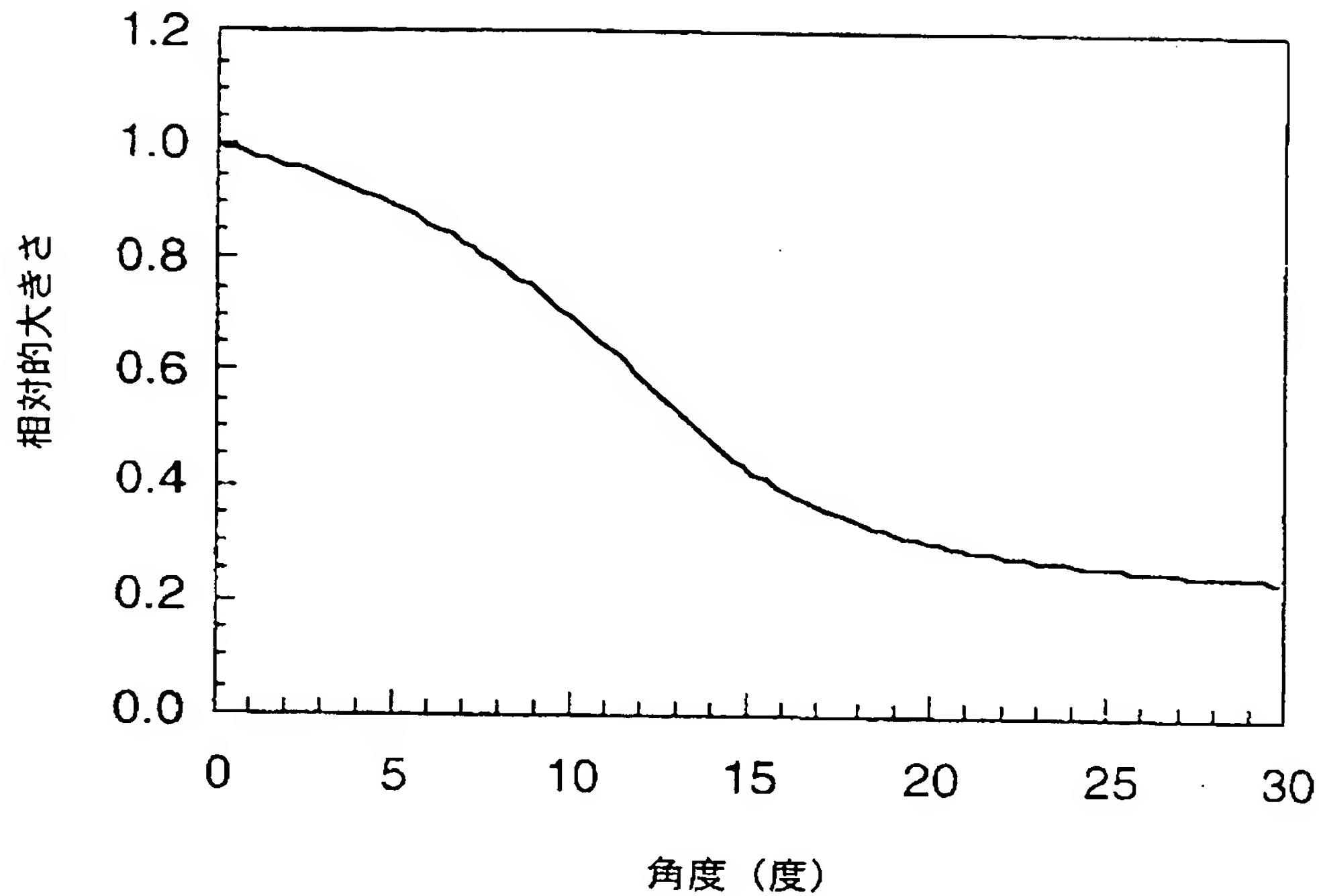
ナチュラル

【図23】

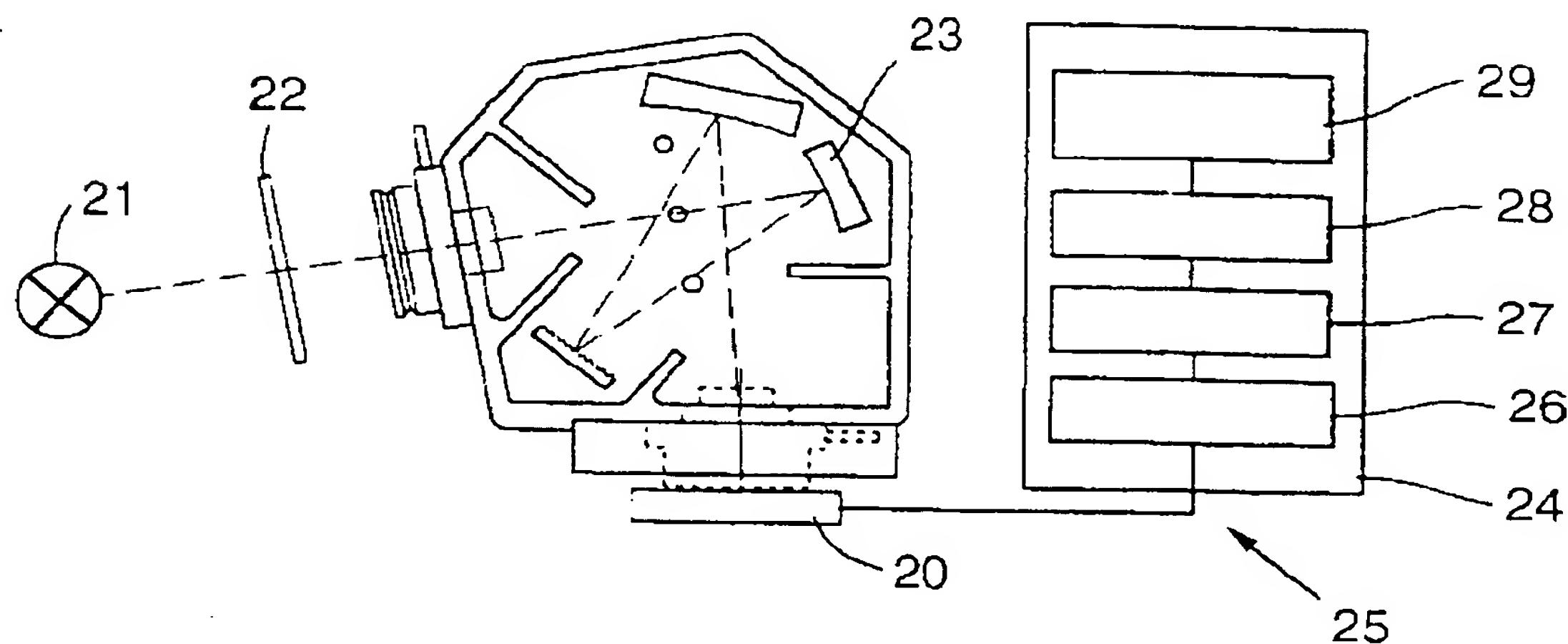


(83)

【図24】

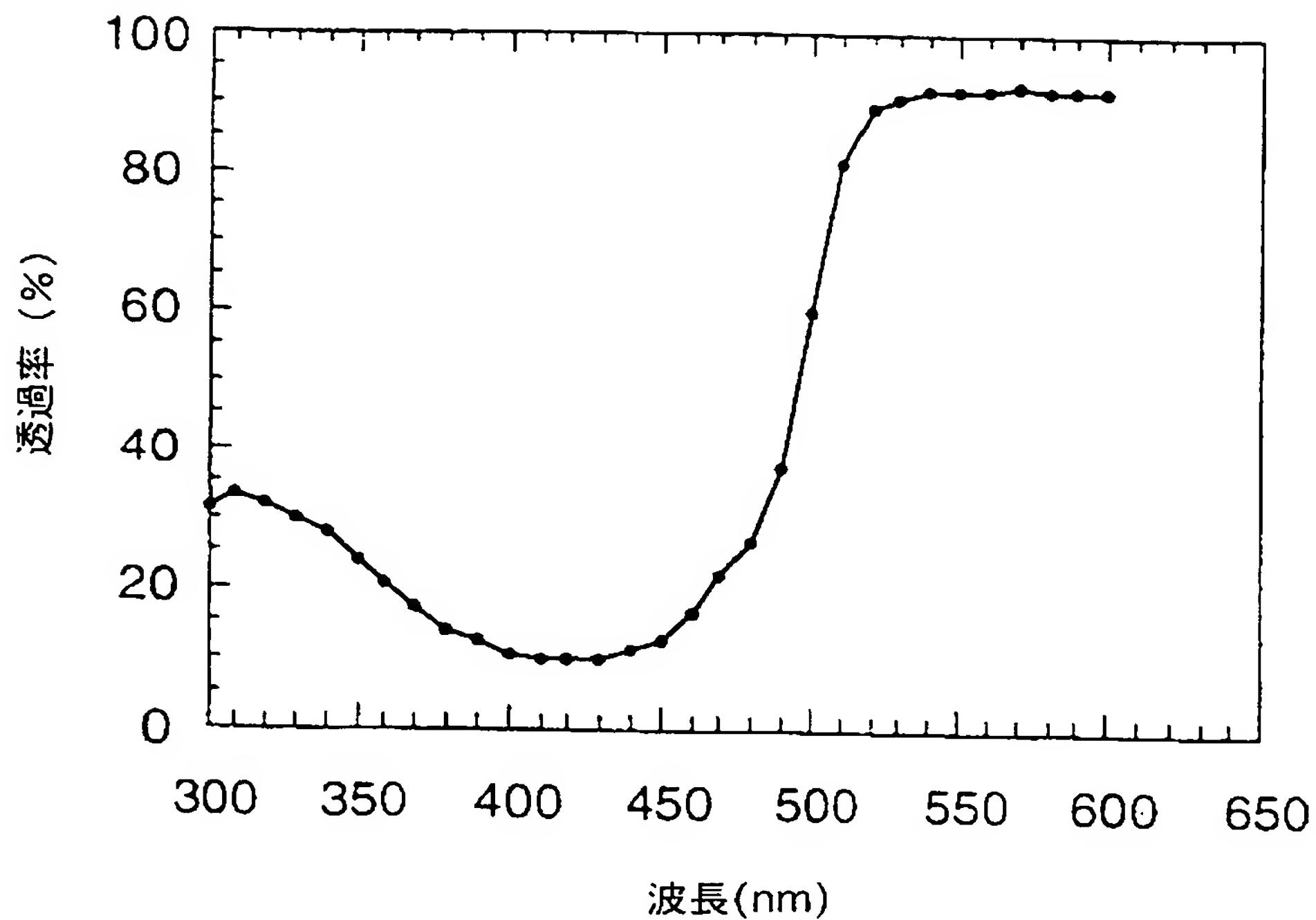


【図25】

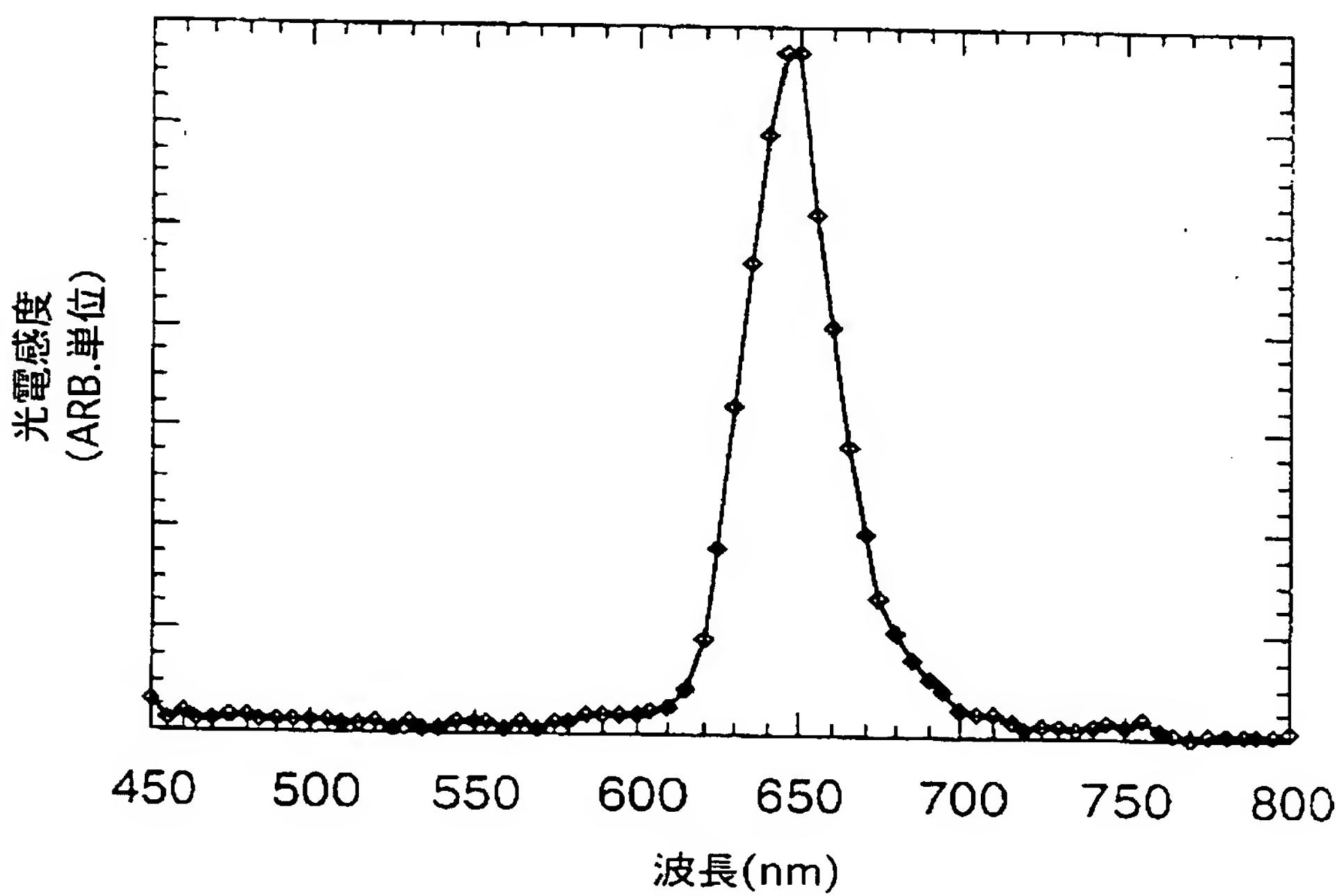


(84)

【図26】



【図27】



(85)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Application No.
PCT/US 99/02247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L51/20 H01L27/146		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YU G ET AL: "SEMICONDUCTING POLYMER DIODES: LARGE SIZE, LOW COST PHOTODETECTORS WITH EXCELLENT VISIBLE-ULTRAVIOLET SENSITIVITY" APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 64, no. 25, 20 June 1994, pages 3422-3424, XP000454599 cited in the application see the whole document	1-4, 13-21
Y	—	6-12, 24-26, 30-32
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 009, no. 102 (E-312), 4 May 1985 —& JP 59 229863 A (OKI DENKI KOGYO KK), 24 December 1984 see abstract —	6-9, 24-26
X Further documents are listed in the continuation of box C.		X Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 May 1999		Date of mailing of the international search report 07/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, TX. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Visscher, E

(86)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/02247

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 906 855 A (BERGER JEAN-LUC ET AL) 6 March 1990 see abstract; figures 1-4 see column 2, line 1 - column 3, line 53 see column 5, line 62 - column 8, line 46 ---	10-12
Y	US 5 334 856 A (OTSUKA SHIGENORI ET AL) 2 August 1994 see figures 18,3,4 see column 1, line 58 - column 2, line 35 see column 3, line 18 - column 4, line 48 ---	10,30-32
X	US 5 504 323 A (HEEGER ALAN J ET AL) 2 April 1996 cited in the application see figures 2,5,6 see column 4, line 29 - column 6, line 66 see example 4 ---	1,2,4, 13-17,23
A	US 5 454 880 A (SARICIFTCI N S ET AL) 3 October 1995 cited in the application see column 3 - column 4 see example 6 ---	13-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

(87)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. Appl. No.
PCT/US 99/02247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4906855 A	06-03-1990	FR	2627922 A	01-09-1989
		EP	0331546 A	06-09-1989
		JP	1252077 A	06-10-1989
		JP	2771221 B	02-07-1998
US 5334856 A	02-08-1994	JP	4063476 A	28-02-1992
US 5504323 A	02-04-1996	WO	9516275 A	15-06-1995
US 5454880 A	03-10-1995	US	5331183 A	19-07-1994
		JP	8500701 T	23-01-1996
		WO	9405045 A	03-03-1994

(88)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I H 0 1 L 31/10	マークコード (参考) G
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, K E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM , AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) , AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY; CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D K, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM , HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, L T, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX , NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, U A, UG, UZ, VN, YU, ZW			
F ターム (参考) 4M118 AA10 AB01 BA04 CA02 FA06 FA08 GC07 GC08 5C024 AX01 CY47 DX01 EX55 GX03 GX06 GX07 GX09 HX01 HX41 5C065 BB42 CC01 DD01 DD17 EE06 GG22 5F049 MA03 MB08 MB12 NB03 NB05 PA05 RA02 SE04 SE05 SS01 SS07 SZ20 TA11 TA13 UA11 WA07 WA09			